



GRUPO DE ESTRUCTURA DE SISTEMAS NANOMÉTRICOS
INSTITUTO DE CIENCIAS MATERIALES DE MADRID
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

REACTIVIDAD QUÍMICA DEL *PARA*-AMINOFENOL EN SUPERFICIES METÁLICAS: NUEVOS MECANISMOS DE SÍNTESIS SOBRE SUPERFICIES

Memoria para optar al grado de Doctor
presentada por

Nerea Ruiz del Árbol Lasagabaster

Directores:

Dra : M^a Francisca López Fagúndez

Prof : José Ángel Martín-Gago

Tutor:

Prof : Amadeo López Vázquez de Parga

MADRID, Junio 2020

“Existe un mundo oculto a nuestra mirada. Un mundo invisible simplemente porque no se deja perturbar por la luz visible, pero que nos abre sus puertas cuando nos acercamos a él con otras energías y otros colores. Más allá de la superficie, en el detalle más íntimo, están las respuestas a muchas de las cosas que nos rodean. Respuestas que poco a poco se han ido haciendo visibles, iluminadas por luces que hemos aprendido a crear y controlar, y que nos han revelado la lógica y la belleza que todo lo sustenta.”

Sebastián Grinschpun

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento al Ministerio de Economía y Competitividad de España por la ayuda BES- 2015-072642 que ha hecho posible la realización del presente trabajo doctoral.

El trabajo de esta tesis doctoral es el resultado sinérgico del esfuerzo y dedicación de muchas personas que quiero agradecer.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis directores de tesis Paqui y José Ángel, sin ellos, la obtención de estos resultados no hubiera sido posible. Quiero agradecerles su dedicación, su paciencia, su apoyo y su confianza durante todos estos años, me siento muy afortunada de haberos tenido como directores. Gracias por la formación que me habéis ofrecido tanto a nivel teórico y fundamental, con las “preguntas-examen”, como a nivel experimental dándome la oportunidad de participar y realizar experimentos en distintos laboratorios e instalaciones de sincrotrón. Todo ello me ha guiado y motivado a comprender mejor la química-física de las reacciones en superficie. Muchas gracias por todos los momentos y aventuras que me habéis dado. Por todo lo aprendido. Habéis sido una gran referencia.

En segundo lugar, quiero agradecer de manera especial a Irene y Carlos. Gracias por vuestro apoyo, tiempo y por transmitirme vuestro conocimiento. También habéis sido una referencia. Irene, gracias por tu invaluable ayuda, tu disponibilidad, tanto a nivel científico como personal, para lo bueno y, aún más importante, para lo malo. Mis primeros pasos fueron contigo, y no podría haber sido con nadie mejor. Gracias por guiarme, explicarme y transmitirme tu pasión por la ciencia. También he aprendido de tu forma de trabajar, de tu exigencia y de tu orden. Gracias por todos esos momentos de medidas dándome también muchos momentos de risas. Gracias por hacer las transferencias de las muestras de APE mirando con los dos ojos, por las prácticas de coche. Me has enseñado mucho, me has ayudado mucho y además me llevo una gran amiga. Carlos, llegaste más tarde al laboratorio, pero también hemos compartido muchos momentos y aventuras (y muchos pinchos, champis y Brownies en Zaragoza) que me han permitido aprender de uno de los mejores. Gracias por estar siempre dispuesto a escucharme, enseñarme y a hablar de ciencia. Gracias por todos tus consejos, me han valido para mucho. Sin embargo, no te perdonaré la expectativa no cumplida que me creaste con el helado de queso.

En tercer lugar, quiero agradecer a Nacho, Pedro, Gary y Gonzalo Otero por vuestra disposición y ayuda que me ha permitido comprender mejor los misterios del p-AP. Gracias

Nacho y Pedro por los cálculos teóricos. Especialmente a ti, Nacho, que siempre te has mostrado dispuesto a explicarme y a enseñarme de física, aunque tienes que reconocer que no te ha venido nada mal tener una química a tu lado. Gracias por tu tamiz, pero sobre todo gracias por todas las risas y los momentos fuera del trabajo, espero que sigan. Gracias Gary por tus ideas y tus emails de apoyo, me hacían mucha ilusión. Y gracias Gonzalo, el que empezó con el p-AP. Lo poco que hemos estado, pero lo mucho que he aprendido. Gracias.

Quiero agradecer a todos los que forman o han formado parte del grupo ESISNA, durante estos años. Gracias por vuestro compañerismo y vuestra disposición a ayudar y vuestro apoyo en los momentos más difíciles. A Javi Méndez, gracias por tu ayuda en el laboratorio, siempre encontrando soluciones para arreglar cualquier cosa. A Luis Vázquez, a los Nanocosmos: Lidia, Mario, al final te vas sin tele, Pablo y Gonzalo, pocas conversaciones, pero muy interesantes, me llevo algo de cada uno. A Jorge, J.M y Guillermo que disfrutéis del proceso de aprendizaje, aunque a veces sea duro y desesperante. A Koen, que se me hizo corto tu paso por el grupo, pero me enseñaste mucho de UHV y STM, incluso a sacar imágenes mientras taladraban el suelo. A Rebeca, Irene, Irene-granada, Ana Cristina, Hector, José Cascales y Luis por los momentos pasados en el laboratorio. En especial a Ion, que me viste empezar, compartimos muchas horas de tortura y risas en el laboratorio. Testigo de la furia y la triada. Gracias por tu ayuda y tus ánimos. Por tus explicaciones de la corriente, por el termopar. Confieso que me alegré mucho por el agua del ultrasonidos. También me llevo un gran amigo.

Durante estos años tampoco puedo olvidarme de agradecer de manera especial a todas las personas que se han involucrado, de alguna manera, en el desarrollo de este trabajo.

I would like to thank Prof. Pavel Jelinek for hosting me in his laboratory. This was my first experience outside of my laboratory, my first experience with the nc-AFM and it couldn't be in a better group. Thank you very much for your help and hospitality. I enjoyed it very much. Special thanks to Martin, Sasha, Pingo Mutombo, María and Bruno. It was a great experience!.

I would like to thank Prof. Leonhard Grill for hosting me in his laboratory. Thank you very much for everything. Thank you for making me feel at home, for your help and availability even in times of ticks. Thanks to Monika, Peter, Grant, Christophe, Donato, Simon and Josef. Time flies at your lab.

Gracias a los miembros de las distintas líneas de sincrotrón que nos han acogido durante las medidas de la tesis: ALOISA, SUPERESCA, APE y BADELPH. En especial a Luca por involucrarse en los resultados.

Gracias a David Serrate, Marten Piantek y a Carlos por la ayuda, la predisposición y la hospitalidad en las medidas que realizamos en Zaragoza. Aunque reneguéis ahí hay un espíritu de molculeros.

Por otra parte, quiero agradecer el apoyo que he tenido durante estos años de mis amigos y familia. De mis compañeros del máster, Esther, Fran, Jose y Denise, que hemos compartido la misma etapa. Gracias por el apoyo y las cervecitas tan necesarias que espero que sigan. Esther, gracias por tu apoyo sobre todo en esta última etapa. Por las cenas y los lácteos. Me llevo una gran amiga. De mis amigos de químicas María, Joselillo, Maider, Topper, Isidro, Diego, Lauri, Sofía y Sarandonga y a la frikipandi, porque también nos habéis acompañado en los peores momentos. Además, gracias Maider por aportarme también tu ayuda y experiencia de la tesis. Gracias a Marta, Javi y la pequeña Diana, a 4CG, en especial a croquetas, a mis amigas de Vito Noritxuh y Marta y María Colino's, a Julieta, a Estivy y a todos los de O'donnell: Sali, Barru, Piki, Pedrito y Barber por estar siempre ahí y darme vuestro apoyo incondicional.

Gracias también a mi nueva familia Rita, Bernabé. Lara, Charly y al pequeño Héctor. A José M. Calbet y su disponibilidad. A mi amigo y rey Baltasar Mariano. A mis tíos Idoia, Jose Ignacio, Merche, Carlos, Ricardo y Carmen y a mis primos Edurne, Haizea, Aitor, Ainhoa, Carlos, María, Paloma, Antares y por supuesto a los pequeños Aleix y Ariadna. A mi abuela María Luisa y a mi amama Pepita, a mis padres José Ángel y Mari Feli, y a mis hermanos Iñaki y Ainhoa. Gracias, os admiro a todos y siempre habéis estado para lo bueno y lo malo.

Y finalmente a ti Alberto, mi persona favorita. Gracias por estar a mi lado en todo momento. Por tu comprensión y sobretodo tu paciencia, por ayudarme a superar los obstáculos y dificultades. Muchas gracias. Esto no hubiese sido posible sin tu apoyo.

RESUMEN

La investigación y desarrollo de la síntesis de nuevos materiales nos ha permitido obtener desde herramientas basadas en cobre, bronce y hierro hasta dispositivos móviles, trenes levitantes e implantes que se asemejan a los órganos de nuestro cuerpo. Por tanto, su estudio es crucial para el avance y progreso de la sociedad.

Actualmente existe un gran interés en la síntesis de materiales de baja dimensionalidad, eficientes, selectivos, con un control de sus propiedades a escala atómica, y fáciles de obtener. Para ello, la estrategia bottom-up (de abajo arriba) presenta grandes posibilidades ya que permite el control y diseño de nanomateriales a escala atómica a partir del acoplamiento entre unidades de construcción individuales para formar sistemas más complejos. En particular las moléculas orgánicas son potenciales candidatas para su utilización como unidades de construcción individuales. La gran diversidad de grupos funcionales químicos y sus distintas formas de acoplarse generan una gran variedad de materiales con distintas propiedades de interés tecnológico. De hecho, las nanoarquitecturas orgánicas son consideradas como la estructura de los materiales capaces de sustituir a la tecnología del silicio.

A pesar de los éxitos conseguidos mediante los métodos de síntesis químicos y físicos convencionales estos presentan una serie de limitaciones tales como poco control, problemas de solubilidad, interferencia y contaminación del disolvente, entre otros, que impiden, en algunos casos, la obtención de determinados materiales. Por tanto, para el desarrollo y el avance de nuevos materiales es necesario buscar/investigar nuevas estrategias de síntesis alternativas a los métodos convencionales.

En los últimos años se ha desarrollado una nueva metodología de síntesis denominada síntesis en superficie. La síntesis en superficie ha demostrado ser una ruta innovadora, alternativa a otros métodos, rápida y eficiente para obtener materiales 0D, 1D y 2D. Siguiendo una estrategia de arriba abajo, este método consiste en el acoplamiento entre las unidades de construcción moleculares utilizando como soporte y área de confinamiento una superficie y aprovechando las propiedades de la misma.

El gran potencial de este método para la síntesis de nuevos materiales no sólo radica en su compatibilidad con la atmósfera de ultra alto vacío (UHV) que permite usar herramientas para visualizar y manipular los procesos a una escala atómica, sino también, con la capacidad de la superficie para inducir reacciones químicas. El atractivo de esta capacidad es que además de inducir reacciones químicas mediante mecanismos de reacción conocidos, adaptados de la química orgánica, la superficie también tiene la capacidad de inducir acoplamientos entre los precursores orgánicos que no son posibles, o presentan mecanismos complejos, o son

poco eficientes, mediante otros métodos. Esto se debe a las propiedades únicas que presentan las superficies metálicas con respecto al volumen. Estas propiedades singulares combinadas con el uso de moléculas orgánicas nos ofrecen distintos entornos de reacción que dan lugar a nuevos mecanismos de síntesis de materiales inexplorados en algunos casos.

Teniendo en cuenta estas premisas el objetivo de este trabajo doctoral ha sido diseñar y explorar nuevas rutas de acoplamiento, más allá de la estrategia de deshalogenación de tipo Ullmann, utilizando las propiedades únicas de las superficies. Para ello en esta tesis hemos estudiado el papel de la superficie en la reactividad química de la molécula para-aminofenol (p-AP) en función de tres superficies metálicas: Cu(110), Pt(111) y Cu(111). Este estudio nos ha permitido analizar el comportamiento físico-químico de los grupos funcionales amino ($-NH_2$) y alcohol ($-OH$) en función de la orientación y naturaleza de la superficie, proporcionando información fundamental acerca de los procesos únicos que ocurren en la superficie. Según los resultados obtenidos, el diferente comportamiento de la molécula p-AP dependiendo de la orientación y naturaleza de la superficie metálica nos va a permitir alcanzar mayor control de los acoplamientos entre las unidades de construcción, lo que es de gran relevancia para el diseño de futuros nanomateriales.

Esta tesis se ha dividido en dos partes:

En una primera parte analizamos el comportamiento físico-químico de las moléculas p-AP adsorbidas a temperatura ambiente sobre las superficies. La adsorción del precursor molecular en cada superficie origina distintas estructuras ordenadas además de distintas transformaciones químicas, pero sin desencadenar acoplamientos de naturaleza covalente.

En una segunda parte analizamos los mecanismos de acoplamiento que se inducen térmicamente entre las moléculas p-AP dependiendo de la superficie empleada. En esta parte hemos observado que dependiendo de la naturaleza y orientación de la superficie se puede controlar de forma selectiva el acoplamiento entre las moléculas precursoras dando lugar a distintos nanomateriales, con distintas propiedades y distintas dimensionalidades.

Para la caracterización y entendimiento de estos procesos superficiales, los experimentos se han realizado en atmósfera de UHV y se ha utilizado una variedad de técnicas de superficie tales como la microscopía de efecto túnel (STM) y microscopía de fuerzas atómicas de no contacto (nc-AFM), la difracción de electrones de baja energía (LEED), la fotoemisión de rayos X (XPS) y la absorción de rayos X (NEXAFS). Todo ello se ha combinado con simulaciones y cálculos teóricos con el fin de comprender los mecanismos de reacción en síntesis en superficie.

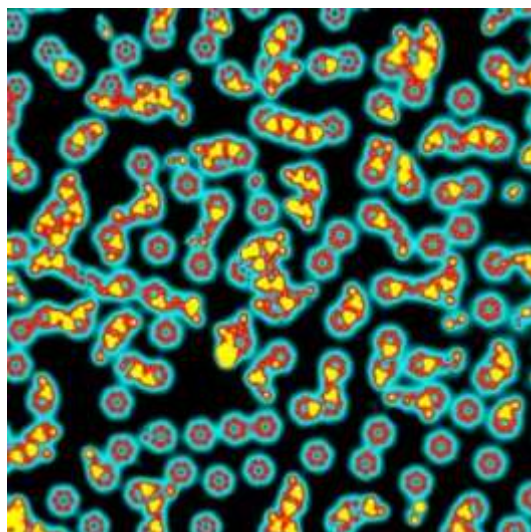
ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| I. Introducción y motivación | 1 |
| I.1. Importancia de los nuevos (nano)materiales en nuestra sociedad | 3 |
| I.2. La físico-química de superficie..... | 5 |
| I.3. Síntesis en superficie como un nuevo método de fabricación de nanoestructuras | 6 |
| I.3.1. Reacciones de tipo Ullmann | 9 |
| I.3.2. Reacciones de (ciclo) deshidrogenación..... | 12 |
| I.3.3. Reacciones con alquinos terminales | 15 |
| I.3.4. Reacciones de condensación | 17 |
| I.3.5. Otras reacciones | 19 |
| I.4. Objetivo de la tesis dentro del panorama anteriormente descrito | 21 |
| II. Técnicas experimentales y método de trabajo..... | 25 |
| II.1. Introducción | 27 |
| II.2. Sistemas a investigar | 29 |
| II.2.1. Molécula p-AP y sistema de evaporación | 29 |
| II.2.2. Superficies: Cu(110), Cu(111) y Pt(111) | 32 |
| II.3. Métodos experimentales | 34 |
| II.3.3. Difracción de electrones de baja energía (LEED)..... | 34 |
| II.3.4. Radiación sincrotrón | 36 |
| II.3.4.1. Espectroscopia de absorción de rayos X (NEXAFS)..... | 37 |
| II.3.4.2. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) | 42 |
| II.3.5. Microscopias de campo cercano (SPM) | 46 |
| II.3.5.1. Microscopía de efecto túnel (STM) | 47 |
| II.3.5.2. Microscopio LT-STM/NC-AFM | 51 |
| II.3.6. Teoría del funcional de la densidad (DFT) | 55 |
| II.3.7. Método de trabajo | 57 |
| III.1. Introducción..... | 63 |
| III.2. Experimentos realizados | 64 |

| | |
|--|------------|
| III.3. Resultados experimentales de la adsorción de p-AP sobre Cu(110), Cu(111) y Pt(111) | 64 |
| III.3.1. Estudio estructural mediante STM y LEED | 64 |
| III.3.2. Estudio químico mediante HR-XPS | 71 |
| III.3.3. Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas mediante NEXAFS ... | 75 |
| III.4. Discusión de resultados y conclusiones | 78 |
| IV. Formación de enlace tipo “azina” entre moléculas de p-AP sobre Cu(110) | 83 |
| IV.1. Introducción | 85 |
| IV.2. Experimentos realizados | 87 |
| IV.3. Resultados de la activación térmica de p-AP sobre Cu(110) | 87 |
| IV.3.1. Estudio estructural mediante STM/nc-AFM..... | 90 |
| IV.3.2. Estudio químico mediante HR-XPS | 93 |
| IV.3.3. Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas mediante NEXAFS ... | 96 |
| IV.4. Estudio teórico del sistema QAz/Cu(110) | 101 |
| IV.4.4. Descripción del modelo geométrico optimizado del sistema QAz/Cu(110) y simulación de las imágenes de STM/nc-AFM..... | 102 |
| IV.4.5. Descripción teórica de las propiedades electrónicas QAz/Cu(110) | 103 |
| IV.5. Conclusiones | 106 |
| V. Formación de oligómeros de polianilina sobre Pt(111) | 109 |
| V.1. Introducción | 111 |
| V.2. Experimentos realizados | 114 |
| V.3. Resultados experimentales de la activación térmica de p-AP sobre Pt(111) .. | 114 |
| V.3.1. Estudio estructural mediante STM/nc -AFM..... | 114 |
| V.3.2. Estudio químico mediante HR-XPS..... | 116 |
| V.4. Estudio teórico del sistema m-PANI/Pt(111) | 121 |
| V.4.3. Cálculos estructurales y energías de polimerización | 121 |
| V.5. Propiedades electrónicas de los oligómeros m-PANI | 124 |
| V.6. Conclusiones | 125 |
| VI. Formación de redes metal-orgánicas de p-AP sobre Cu(111) | 129 |

| | |
|---|------------|
| VI.1. Introducción | 131 |
| VI.2. Experimentos realizados | 133 |
| VI.3. Evaporación de p-AP sobre Cu(111) en caliente | 134 |
| VI.3.1. Estudio estructural mediante LT-STM..... | 134 |
| VI.3.2. Estudio químico mediante XPS..... | 136 |
| VI.3.3. Análisis de las distintas estructuras formadas | 139 |
| VI.1. Control cinético <i>versus</i> control termodinámico de la reacción..... | 144 |
| VI.2. Conclusiones | 148 |
| VII. Conclusiones generales | 151 |
| VIII. Bibliografía | 159 |
| IX. Lista de publicaciones, estancias y congresos..... | 188 |

I. Introducción y motivación



El avance en la investigación y en el desarrollo de metodologías novedosas destinadas a obtener nuevos materiales es crucial para el progreso de la sociedad. En particular es importante para los materiales con dimensionalidad reducida. Los retos emergentes actuales requieren de materiales específicos que en ocasiones no son posibles de obtener mediante los métodos de síntesis convencionales. Para solucionar estas limitaciones, así como para ampliar las perspectivas presentes se requiere ahondar en la búsqueda de nuevos mecanismos de reacción para la síntesis de nuevos materiales.

En este capítulo se describe y argumenta el uso de la denominada “síntesis en superficie” como alternativa a las metodologías de síntesis convencionales y también se presentan los distintos tipos de reacciones exploradas en este novedoso campo de investigación. Finalmente, se detalla el objetivo del presente trabajo doctoral dentro de este marco científico, resaltando como por una parte se han explorado nuevos mecanismos de acoplamientos químicos, únicos, utilizando la metodología de “síntesis en superficie” y por otra se ha contribuido al conocimiento y entendimiento de los procesos físico-químicos que ocurren en la superficie al aplicar dicha estrategia.

I.1. Importancia de los nuevos (nano)materiales en nuestra sociedad

Uno de los grandes retos de la ciencia es la búsqueda de soluciones creativas para los distintos desafíos que se presentan en la sociedad. En este sentido, desde un inicio, los materiales han jugado un papel fundamental para el desarrollo y mejora de nuestra calidad de vida. Esta relevancia se basa en el conocimiento adquirido con el tiempo que nos ha permitido, a través de la investigación y el desarrollo, sintetizar, moldear y/o fabricar una gran variedad de materiales con determinadas propiedades dirigidas a satisfacer las demandas de la sociedad, desde herramientas basadas en cobre, bronce y hierro hasta dispositivos móviles, trenes levitantes e implantes que se asemejan a los órganos de nuestro cuerpo [1], [2]. El avance científico-tecnológico, junto con las nuevas competencias y la consciencia ambiental generan nuevos retos en la sociedad que implican una continua necesidad de nuevos materiales, innovadores y creativos, más sofisticados, eficientes, multifuncionales y con nuevas propiedades. Para ello necesitamos nuevos métodos de síntesis inteligente, que nos permitan un diseño de las estructuras deseadas y que puedan ofrecernos muchos más productos de los que podemos obtener mediante la síntesis orgánica tradicional o los métodos físicos de preparación. Actualmente, la tendencia de síntesis de nuevos materiales se basa en reducirlos a una baja dimensionalidad, de manera que, además de que sean más ligeros y flexibles, se tenga un control preciso de sus propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas. Estas propiedades serán diferentes a las del mismo material volumétrico. Por tanto, el estudio del comportamiento físico y químico a un nivel nanométrico, en nuevos entornos, va a ser esencial para comprender mejor los fundamentos de estas disciplinas, así como para descubrir nuevos mecanismos de reacción que puedan ser finalmente traspasados a la tecnología.

Richard Feynman acuñó la frase “There's Plenty of Room at the Bottom” en la reunión anual de la American Physical Society en Caltech el 29 de diciembre de 1959 donde la utilizó para introducir la innovadora idea del control y manipulación de la materia a escala atómica. Esta idea daría lugar a las bases de la nanociencia [3]. En este contexto, la nanotecnología presenta un enfoque estratégico e innovador en la búsqueda y diseño de nuevos materiales con arquitecturas controladas a escala nanométrica. Este enfoque científico tiene, y tendrá, un significativo impacto tecnológico al proporcionar una amplia variedad de materiales para diversas aplicaciones. Sin embargo, el “sueño de Feynman” solo fue posible cuando se desarrollaron potentes técnicas de caracterización en la nanoescala como son las microscopías de proximidad (microscopio de efecto túnel, STM y microscopio de fuerza

atómica, AFM) además de sofisticadas técnicas de análisis espectroscópico, que permitieron describir cómo se comporta la materia en esta escala de tamaños [4].

En las últimas décadas se han llevado a cabo avances significativos en el entendimiento de los fenómenos a escala atómica y en el diseño de nuevas rutas de síntesis de nanoarquitecturas. Estos avances han permitido el desarrollo de nuevos nanomateriales para abordar los desafíos actuales en cuatro áreas principales: materiales para la sostenibilidad ambiental, materiales para la conversión y almacenamiento de energía, materiales para la salud, y materiales para las tecnologías de información y de comunicaciones. En este contexto, los materiales que hoy en día presentan un mayor interés científico son [5]:

- **Nanoestructuras de carbono:** son formas nanométricas de estructuras basadas en carbono, como son los fullerenos, nanotubos de carbono, grafeno y nanotiras de grafeno. Cabe destacar que tanto el descubrimiento del fullereno como el de las propiedades del grafeno, llevaron asociados los premios Nobel de Química (1996) y Física (2010), respectivamente. Esencialmente, las nanoestructuras basadas en carbono son duras, flexibles, ligeras y presentan propiedades electrónicas muy definidas y que las hace únicas [6]–[9].

- **Materiales de baja dimensionalidad:** aunque en esta familia entra el grafeno y las nanotiras de grafeno, también cabe destacar el fosforeno, siliceno, estatenio, antimoneno y la familia de los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs: “*Transition metal dichalcogenides*” de sus siglas en inglés). Además, incluimos a aquellos que tienen alguna de sus dimensiones reducidas, como capas subnanométricas de materiales (2D), capas moleculares (2D), polímeros monomoleculares (1D) o puntos cuánticos (0D). Entre otras aplicaciones, son buenos candidatos para baterías más eficientes y dispositivos optoelectrónicos (OLED: “*organic light-emitting diode*” de sus siglas en inglés) [10], [11].

- **Materiales nanoporosos y redes de coordinación:** como las redes bidimensionales que destacan por su flexibilidad, porosidad y su selectividad química. Estas propiedades permiten su uso en aplicaciones como la purificación, la separación y el almacenamiento de gases, como adsorbentes y filtros moleculares [12], [13].

- **Materiales topológicos:** como son los aislantes topológicos (materiales que son aislantes eléctricos en el interior y conductores en la superficie), los superconductores topológicos (materiales que pueden conducir la electricidad sin perder energía en forma de calor gracias a la acción de fermiones de Majorana) y los semimetales topológicos (que presentan las mismas propiedades electrónicas del grafeno pero en 3D). Todos estos materiales podrían formar parte de los computadores cuánticos del futuro. El premio Nobel de Física en 2016 fue otorgado a investigadores de fases topológicas [14], [15].

El trabajo realizado en esta tesis se enmarca en el diseño de nuevas rutas de síntesis, con alta selectividad, para la obtención de nuevos materiales basados en carbono de tamaño nanométrico y su estudio y caracterización mediante técnicas avanzadas de análisis de superficies.

I.2. La físico-química de superficie

Las superficies de los sólidos presentan propiedades diferentes a las del volumen. La menor coordinación de sus átomos y la diferente estructura/orientación superficial producen estados electrónicos únicos y como consecuencia da lugar a fenómenos físico-químicos que no ocurren en el volumen [16], [17]. Por tanto, el estudio físico-químico de las superficies es de gran importancia para comprender y explorar muchos mecanismos y procesos de reacción únicos en nuevos entornos. Los primeros estudios sobre superficies los realizó Irving Langmuir, galardonado con el premio Nobel de Química en el año 1932 “por sus investigaciones en la química de superficie” estudiando procesos como la difusión y quimisorción de moléculas adsorbidas sobre la superficie [18]. También calculó el tiempo de saturación de una superficie por la adsorción de moléculas, dando lugar a lo que se conoce hoy en día como la isoterma de Langmuir. Estos estudios pioneros dieron lugar a las bases de la catálisis heterogénea. Esta rama tuvo un gran impacto tanto científico como industrial. La investigación de los mecanismos atómicos y moleculares que ocurren en las reacciones catalizadas sobre superficies sólidas llevó a Gerhard Ertl a ganar el premio Nobel de Química en 2007 [19], [20]. Sus estudios proporcionaron el conocimiento necesario para la explotación de la naturaleza catalítica de las superficies en procesos tecnológicos de interés. Hasta entonces, los estudios relacionados con la superficie se centraban en su uso como herramienta de catálisis, es decir, para acelerar y obtener compuestos de interés industrial como la síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno o la oxidación del residuo CO de los coches entre otros [19]–[22], o también incluían investigaciones sobre el comportamiento de gases adsorbidos en distintas superficies [23].

No fue hasta los años 90, impulsado por el avance y el desarrollo tecnológico de las técnicas de caracterización en ultra alto vacío, UHV (“*Ultra High Vacuum*” de sus siglas en inglés) [24], principalmente con el nacimiento del STM, cuando se comenzó a estudiar el comportamiento de las moléculas orgánicas adsorbidas sobre superficies para formar capas auto-ensambladas. Estos estudios determinaron la estructura y las propiedades electrónicas de estas monocapas auto-ensambladas [25]. Sin embargo, las reacciones químicas entre estas moléculas adsorbidas para dar lugar a un producto final sobre la superficie no se comenzaron

a estudiar hasta entrados los años 2000. Esos estudios pioneros revelaron que, el confinamiento 2D junto con las propiedades catalíticas que proporciona la superficie generan acoplamientos químicos únicos entre las moléculas orgánicas adsorbidas. Estos resultados muestran la capacidad de la superficie para inducir mecanismos de reacción que no se consiguen a través de otras rutas de síntesis. La investigación y el análisis de estos acoplamientos ha dado lugar a una nueva línea de investigación que estudia los mecanismos de reacción de las moléculas adsorbidas sobre una superficie denominada “síntesis en superficie”, OSS (“*On-Surface Synthesis*” de sus siglas en inglés).

I.3. Síntesis en superficie como un nuevo método de fabricación de nanoestructuras

Hoy en día se utilizan muchos métodos físicos y químicos para la obtención de nuevos nanomateriales. A pesar de los éxitos obtenidos con la aplicación de dichos métodos, éstos presentan ciertas limitaciones para obtener determinadas propiedades y estructuras que se requieren en los nuevos retos tecnológicos. Para avanzar en la resolución de estas limitaciones, este trabajo doctoral utiliza la metodología basada en la “síntesis en superficie”, la cual permite la obtención de materiales con un control de sus propiedades a escala atómica [26]–[34]. La "síntesis en superficie" se origina a raíz de los resultados obtenidos en tres estudios realizados antes del año 2010. En uno de dichos estudios se prueba la síntesis de redes estables covalentes 2D sobre una superficie de Ag(111) a partir de una reacción clásica de condensación entre las moléculas BDBA (ácido 1,4-bencenodibórico) y HHTP (2,3,6,7,10,11-hexahidroxí trifeníleno) [35]. En un segundo trabajo, se induce sobre una superficie de Au(111) el acoplamiento de diferentes porfirinas previamente modificadas con átomos de Br en sitios específicos, consiguiendo así directamente sobre la superficie estructuras moleculares de diversa naturaleza, 0D, 1D y 2D, con gran control [36]. Por último, en un tercer trabajo, la síntesis en superficie permitió por primera vez la obtención de nuevos fullerenos, como el C₅₇N₃, a partir de precursores aromáticos planos mediante una serie de reacciones de ciclodeshidrogenación sobre una superficie de Pt(111) y con un rendimiento casi del 100% [37].

Esta ruta de síntesis se basa en inducir una reacción que involucra a la molécula precursora que se encuentra sobre la superficie y que lleva a obtener un producto final diferente al que había inicialmente. Una de las maneras de actuar de la síntesis en superficie es generando un radical adsorbido en la superficie, que pueda difundir sobre la misma hasta acoplarse con otro radical. Las formas de producir especies activas sobre una superficie son muy variadas,

y pueden ser mediante el uso de electrones, fotones, o temperatura. Este último método es el más empleado ya que permite bajar las barreras de reacción a la vez que se aumenta la difusión superficial [38].

La ruta de síntesis en superficie empleada en este trabajo doctoral presenta una serie de ventajas frente a las rutas de síntesis convencionales:

- Permite obtener especies moleculares que son difíciles de conseguir, incluso imposibles, con otras rutas sintéticas convencionales.
- Permite obtener estructuras estables, directamente sobre una superficie, que presentan propiedades de transferencia de carga efectivas.
- Permite resolver los problemas de solubilidad o de interferencia de los solventes en la síntesis al no necesitar de una disolución.
- Es compatible con la atmósfera del UHV. Esto permite un control de la visualización de la reacción química y una precisa manipulación a escala atómica, ventajas que se obtienen al utilizar las modernas técnicas de superficies con mayor resolución, principalmente mediante el microscopio STM.
- Permite una elevada eficiencia (muchas veces cercana al 100%) y una gran selectividad.

Con este tipo de síntesis se han conseguido obtener nanomateriales muy importantes para la nanotecnología, como son las nanotiras de grafeno [39], nuevas moléculas [40], terminaciones de nanotubos [41] o polímeros unidimensionales [42], por citar algunos de ellos.

Es importante destacar el papel que tiene la superficie en los mecanismos de reacción, porque es sobre ella donde ocurren los procesos físico-químicos que dan lugar a las nuevas estructuras. Los resultados obtenidos en esta tesis muestran que cambiando la naturaleza y la orientación de la superficie, inducimos diferentes reacciones superficiales que dan lugar a diferentes estructuras. En general, el potencial de esta metodología de síntesis se basa en la elección óptima de la superficie y del precursor orgánico adecuado para inducir las reacciones químicas de interés. La elección de la naturaleza de la superficie es crucial para poder modificar las barreras energéticas de los procesos. La combinación del efecto energético con una mayor/menor interacción del precursor molecular con la superficie, que disminuye/aumenta la difusión de las moléculas, son los factores importantes que hacen que se forme una estructura particular [43], [44]. La orientación de la superficie o disposición cristalográfica de la misma puede emplearse para inducir distintos mecanismos de reacción ya que la diferente coordinación atómica proporciona condiciones y entornos de reacción distintos y por tanto activa distintos acoplamientos [45], [46]. Por ejemplo la cara (111) tiende

a inducir estructuras 2D con simetría hexagonal [47] mientras que las caras (110) y las vecinales inducen sistemas unidimensionales 1D [48]. Otro parámetro que induce reacciones químicas no esperadas son los sitios activos de una superficie, es decir, los defectos o lugares donde la coordinación es diferente. Entre ellos podemos incluir las reconstrucciones superficiales [49] o los átomos que se encuentran en los escalones, que presentan una menor coordinación y por tanto actúan como centros de nucleación eficientes para promover las reacciones químicas. Algunas superficies, como las caras (111) de algunos metales, presentan una cantidad elevada de átomos que difunden sobre la superficie, y que se conocen como “adátomos”. Su número depende de la temperatura, y son muy importantes para conseguir redes de coordinación específicas [50].

Sin embargo, a pesar de todas las ventajas que presenta esta nueva metodología, es necesario en este punto indicar alguna de las dificultades que conlleva la utilización de este tipo de síntesis:

- Necesidad de una superficie reactiva para la activación de las reacciones químicas. Por ello, en la mayor parte de los estudios se usan superficies metálicas.
- Contaminación de la superficie cuando se utilizan grupos protectores o salientes. Aunque en algunas ocasiones la presencia de halógenos y las reacciones de deshidrogenación son positivas para inducir los acoplamientos moleculares, en ciertos casos pueden tener efectos negativos impidiendo la formación de los productos finales.
- Formación de especies muy estables a partir de la formación de enlaces covalentes, irreversibles y rígidos y que por tanto durante la síntesis acumulan una gran cantidad de defectos estructurales
- Necesidad de utilizar sofisticados equipos de preparación y de caracterización en UHV.
- Proceso auto-limitado a una sola capa molecular, con lo que la tasa de producción es muy baja.
- Difícil extracción de los productos desde la superficie.
- No se conocen los mecanismos de reacción, lo que limita su control.

Es en este último punto donde el trabajo realizado en esta tesis puede aportar una información muy valiosa.

Muchas de las reacciones químicas que se utilizan en este tipo de síntesis son adaptaciones de alguna equivalente en química orgánica. A continuación, se presenta un resumen de los acoplamientos químicos covalentes más representativos usando la metodología de síntesis en superficie en UHV.

I.3.1. Reacciones de tipo Ullmann

La estrategia de síntesis más eficiente y por tanto la más utilizada se basa en la reacción de Ullmann [51] (ver Tabla I.1.1). La reacción tipo Ullmann en superficie consiste en el acoplamiento covalente entre radicales moleculares formados por un mecanismo de deshalogenación. Hay que señalar que dependiendo de la superficie usada, las unidades moleculares deshalogenadas pueden formar intermedios de reacción estables de naturaleza organometálica. Esta estrategia permite tener un gran control y selectividad del producto de reacción final obteniendo materiales tanto 0D, 1D o 2D. Su principal éxito se basa en la síntesis de polímeros y redes carbonáceas como son: arenos, nanotiras de grafeno (GNR, "*Graphene Nanoribbons*" de sus siglas en inglés), radilenos y polifenilos [52].

La primera síntesis en superficie usando esta estrategia consistió en la replicación de la reacción de Ullmann de la síntesis orgánica con el acoplamiento de dos arilos sobre una superficie de Cu(111) [53]. Desde entonces se ha comprobado su eficiencia para distintas superficies y halógenos (ver Tabla I.1.1). Además se ha probado que las reacciones de deshalogenación se pueden dar en carbonos de distinta naturaleza (alcano [54], alqueno [55] o alquino [56]) sin limitarse a los carbonos de tipo arilo. La naturaleza química, la posición y el número de halógenos en las moléculas precursoras, así como la naturaleza química y la orientación de la superficie juegan un papel fundamental en el control de la estructura del producto final.

Por un lado, la temperatura de deshalogenación en superficie depende de la naturaleza química del halógeno y está directamente relacionada con la inversa de su tamaño: $I < Br < Cl$ [57], [58]. Esta propiedad permite combinar en un mismo precursor distintos halógenos y establecer jerarquías en la reacción para dirigir los acoplamientos químicos obteniendo mejor calidad o direccionalidad en las estructuras formadas. La posición relativa de los átomos de halógeno también juega un papel crucial en el mecanismo de polimerización. Este comportamiento se detalla en el estudio de la referencia [57]. En dicho estudio se demuestra que la funcionalización de las moléculas precursoras con halógenos en posición orto, 2,3-dibromotetracene, induce la formación de anillos de 4 y 6 lados a través de la cicloadición [2+2] y la cicloadición [2+2+2]. Por otro lado, las energías de activación y de acoplamiento dependen de la superficie empleada [58]. Es difícil sacar conclusiones generales en cuanto a temperaturas de activación para cada superficie, ya que el proceso depende mucho de la geometría de adsorción del precursor en cada caso, y por tanto de la superficie. En el caso de la reacción de Ullmann parece que se podría ordenar de menor a mayor la reactividad sobre superficies como Cu, Ag y Au. Así se necesitará menor temperatura para formar el

radical, y por tanto será más eficiente la reacción de deshalogenización, en Cu o Ag, que en Au. Muchas de las temperaturas de la tabla I son temperaturas para las que la reacción ya ha concluido, y son mucho mayores que la mínima necesaria para que la reacción tenga lugar. Para determinar esta temperatura hace falta bien XPS en tiempo real y utilizar exactamente las mismas condiciones experimentales, lo que es muy difícil cuando se comparan resultados de grupos de investigación diferentes.

En cuanto a la importancia de la distinta orientación superficial para un mismo sustrato metálico también se han observado efectos en las reacciones de polimerización. La distinta orientación presenta distinta anisotropía y reactividad que afecta a la interacción entre molécula-superficie y por tanto a la difusión de las moléculas adsorbidas. Esto origina distintos productos de reacción. Un ejemplo es el caso de la DBBA sobre Cu(111) y Cu(100) en los que la distinta orientación induce productos de reacción de distinta dimensionalidad. La orientación (100) presenta mayor interacción con la molécula DBBA limitando su acoplamiento lateral y resulta en nanoestructuras quasi 0D de tipo nanografeno. Sin embargo en Cu(111) las moléculas presentan mayor difusión y se forman GNR 1D [59].

Las reacciones de deshalogenación también se han combinado con otras reacciones químicas como son la reacción de Heck, el acoplamiento de Sonogashira (ver Tabla.I.3), que se comentará más adelante en la sección I.3.3, o las reacciones de ciclodeshidrogenación. Estas últimas, dando lugar a las conocidas GNRs [39]. Las GNRs han sido las estructuras que más atención han atraído dentro del campo de la síntesis en superficie debido a sus propiedades electrónicas, ya que ofrecen la posibilidad de introducir un bandgap en las estructuras de grafeno. Además, esta ruta de síntesis es la única estrategia capaz de obtener de forma eficiente una gran variedad de tipos de GNRs, las cuales se detallan en [60]. La distinta geometría y composición permiten modular las propiedades finales de las GNRs, es decir el bandgap, y por tanto las hacen materiales idóneos para su uso tecnológico.

A pesar de los buenos resultados obtenidos, la reacción tipo Ullmann en superficie presenta problemas como la necesidad de modificar el precursor molecular para situar el halógeno de interés en una posición determinada, lo que requiere síntesis orgánica. Además, esta estrategia genera un residuo sobre la superficie, ya que el halógeno desprendido en la reacción contamina el catalizador [61]. En el caso del estudio de la referencia [62], los átomos de bromo desprendidos en la reacción forman una red que impide el crecimiento de las redes covalentes 2D. Actualmente se ha propuesto de eliminación de los residuos mediante el uso de hidrógeno atómico [61].

Tabla I.1: Reacciones de acoplamiento de tipo Ullmann.

| PRECURSOR | SUPERFICIE | PRODUCTO | MECANISMO | AÑO | REF |
|---|-------------------------------|--|---|------|------|
| p-iodobenzene | Cu(111) | 0D: Biphenyl | C-I \rightarrow Csp ² -Csp ² (e -1,5 V) | 2000 | [53] |
| Brn -TPP (n=1,2 y 4) | Au(111) | n= 1: 0D: Dimers n= 2: 1D: Chains n= 4: 2D: SCOF | C-Br \rightarrow C-C (570 K) | 2007 | [36] |
| p-diiodobenzene m-diiodobenzene | Cu(111) | 1D: PPP 1D: PMP | C-I \rightarrow Csp ² -Csp ² (500 K) | 2009 | [63] |
| TBPB | HPOG Cu(111) | ^x 2D: Redes, SCOF | C-Br \rightarrow C-C (575 K) | 2009 | [64] |
| DBTF | Au(111) | 1D:poly(dimethyl fluorene) | C-Br \rightarrow C-C (520 K) | 2009 | [65] |
| CHP | Cu(111) Au(111) Ag(111) | 2D: polyphenylene Fractals | C-I \rightarrow Csp ² -Csp ² (475, 525 y 575 K) | 2010 | [66] |
| DTPA | Ag(111) | 2D: SCOF | 1: C-Br \rightarrow C-C (575 K) 2: CH ₃ \uparrow (675 K) | 2011 | [67] |
| trans-Br ₂ I ₂ TPP +DBTF | Au(111) | 2D: SCOF | 1: C-Br \rightarrow C-C (475K) 2: C-I \rightarrow C-C (400 K) | 2012 | [58] |
| DMTP | Cu(111) | 2D: SCOF (21.3 Å) | C-Br \rightarrow C-C (520 K) | 2013 | [68] |
| DBBA | Au(111) | 1D: GNR (N=7) | 1: C-Br \rightarrow C-C (475 K) 2: C-H \rightarrow C-C (715 K) | 2010 | [39] |
| BBA + DBBA | Mica | 1D: Oligo anthracenes | C-Br \rightarrow C-C h ν C-H \rightarrow C-C (775 K) | 2014 | [69] |
| BMBP | Cu(110) Ag(110) Au(111) | 0D: dimers | R. Wurtz (haloalcano) Br \uparrow (150-200K) Csp ³ -Csp ³ (450,420, 350) K | 2016 | [54] |
| BVBP | Cu(110) | 0D: diene | C-Br \rightarrow Csp ² -Csp ² (400 K) | 2016 | [55] |
| BEBP, bBEBP, tEBP | Au(111) | 0D: Diyne 1D polydyyne 2D SCOF | C-Br \rightarrow Csp-Csp (400, 425 y 475 K) | 2016 | [56] |
| 4BrAn | Au(111) | 1D:poly(panthrace ne ethynylene) | C=Br ₂ \rightarrow C-C (400 K) | 2018 | [70] |

SCOF: Surface Covalent Organic Framework, **TPP:** trifenilporfirina, **PPP:** poliparafenilo, **PMP:** polimetafenilo, **TBPB:** 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene, **DBTF:** dibromoterfluorene, **CHP:** cyclohexa-m-phenylene, **DTPA:** dimethylmethylene-bridged triphenylamine, **DMTP:** 4,4'-dibromo-mterphenyl, **DBBA:** 10,109-dibromo-9,99-bianthryl, **BMBP:** Bromo methyl on a biphenyl backbone, **BVBP:** Bromo alkenyl on a biphenyl backbone, **BEBP:** bromoalkynyl, **bBEBP,** 2bromoalkynyl, **tEBP:** 3 bromoalkynyl, **4BrAn:** 11,11,12,12-tetrabromo anthraquinodimethane

Siguiendo la nomenclatura internacional los nombres de las moléculas precursoras y los productos que aparecen en la tabla se han escrito en inglés.

I.3.2. Reacciones de (ciclo) deshidrogenación

Las reacciones de (ciclo) deshidrogenación fueron unas de las primeras reacciones químicas en observarse sobre las superficies metálicas. En estas reacciones se induce el acoplamiento químico entre dos átomos de carbono de las moléculas precursoras adyacentes a través de un mecanismo de deshidrogenación, es decir, ruptura del enlace C-H. En este proceso se desprende una molécula de H₂. Este tipo de reacciones se ha estudiado ampliamente en superficie debido al interés de formar hidrocarburos poliaromáticos, (PAH, "*polycyclic aromatic hydrocarbons*" de sus siglas en inglés) (ver Tabla I.2).

Las reacciones de deshidrogenación inducen acoplamientos intra o intermoleculares. En estas reacciones la naturaleza de la superficie juega un papel fundamental en el control de la reacción. Por ejemplo, dependiendo de la naturaleza de la superficie puede obtenerse para un mismo precursor distintas reacciones de ciclo y deshidrogenación. En el estudio detallado en la referencia [44], para un precursor molecular determinado (DiPyDBH), la superficie de Pt(111) induce una reacción de ciclodeshidrogenación intramolecular generando la ciclación del precursor aromático plano y obteniendo un fullereno. Sin embargo, con el mismo precursor en el caso de las superficies de Au(111), Cu(111) y Cu(110) se favorecen las reacciones de deshidrogenación intermoleculares debido a la mayor difusión de las moléculas precursoras en la superficie, dando lugar a reacciones de polimerización además de mecanismos de ciclodeshidrogenación. Por tanto, las superficies más eficientes para los procesos de ciclodeshidrogenación para la ciclación de precursores moleculares que dan lugar a nuevas moléculas son aquellos metales más reactivos que presentan una alta actividad catalítica, Pt, Ru o Ni, donde la interacción fuerte entre la superficie y la molécula impide la difusión de la misma.

Por otra parte, al igual que la estrategia tipo Ullmann, las reacciones de deshidrogenación inducen acoplamientos C-C intermoleculares pero sin la necesidad de utilizar ningún grupo saliente (salvo átomos de hidrógeno). Las reacciones de deshidrogenación también pueden activarse en carbonos de distinta naturaleza como alcanos [49], arilos [71], [72], alquenos [73] y alquinos [74]. Además, hay que destacar que estas reacciones se pueden complementar con las reacciones de deshalogenación ya que las distintas temperaturas a las que ocurren ambas permite obtener regioisómeros determinados. Por ejemplo, a partir de un mismo precursor VBP (4-vinyl-1,1'-biphenyl) sobre Cu(110) se induce la reacción de deshidrogenación obteniendo el isómero *trans* [73]. Sin embargo al sustituir el hidrógeno con un bromo, BVBP, se induce la reacción de deshalogenación obteniendo el isómero *cis* [55].

En las reacciones de deshidrogenación se pueden establecer jerarquías de reacción inducidas por la temperatura.

En el caso de las reacciones tipo Ullmann, esta estrategia se consigue cambiando la naturaleza del halógeno (Br, I. o Cl) al disponer cada uno de ellos una temperatura de activación diferente. Mediante la combinación de distintos halógenos se pueden conseguir mecanismos de reacción secuenciales [58].

En el caso de las reacciones de deshidrogenación esta estrategia se ha utilizado muy poco a pesar de resultar viable. En el estudio de la referencia [75] se demuestra que existe un orden energético en las reacciones de deshidrogenación que se originan en los distintos carbonos de una molécula tipo piridina sobre una superficie de platino. Este estudio demuestra que a partir de un mismo precursor molecular se pueden sintetizar distintas estructuras estables, nano-helicenos, nano grafenos, y nanocúpulas sobre Pt(111) en función del tratamiento térmico. Esto se debe a que la energía que se requiere para romper el enlace C-H depende de la posición de los carbonos en la molécula, resultando ser más estables los exteriores.

Así mismo, posteriormente se han podido establecer acoplamiento secuenciales sobre la superficie de Cu(111) en función de la temperatura [76]. En este caso, se consiguieron distintas redes de coordinación utilizando como precursor la molécula anilina que reacciona con los átomos metálicos de cobre que difunden en mayor o menor grado sobre la superficie en función de la temperatura.

Las reacciones de deshidrogenación presentan barreras de activación mayores que las reacciones de tipo Ullmann.

Otra ventaja de este mecanismo de acoplamiento es el subproducto que se genera. Tras la ruptura del enlace C-H se libera un átomo de H que se recombina con otro generando H_2 y dejando la superficie libre de contaminantes. Por tanto, esta estrategia se considera “química limpia”. Sin embargo, en algunas ocasiones la presencia de hidrógeno atómico puede ser negativa ya que durante la difusión sobre la superficie puede pasivar los radicales terminales inhibiendo el crecimiento de las estructuras deseadas [77].

Tabla I.2: Reacciones de (ciclo)deshidrogenación

| PRECURSOR | SUPERFICIE | PRODUCTO | MECANISMO | AÑO | REF |
|--|--|--|---|------|------|
| Hexabenzocoronene | Ru(0001) | 0D: Hemisphere | C-H \rightarrow C-Ru (770 K) | 2007 | [78] |
| C ₆₀ H ₃₀ C ₅₇ H ₃₃ N ₃ | Pt(111) | 0D: Fullerenes C ₅₇ N ₃ | C-H \rightarrow C-C (750 K) | 2008 | [37] |
| C ₈₄ H ₄₂ | Pt(111) | 0D: Fullerenes | C-H \rightarrow C-C (823 K) | 2010 | [79] |
| Polyphenylene | Cu(111) | Nanographene | C-H \rightarrow C-C (500 K) | 2011 | [80] |
| C ₅₇ H ₃₃ N ₃ C ₄₀ H ₂₄ N ₂ | Pt(111) Au(111) Cu(111) Cu(110) | N- Fullerene N- nanographene N- redes PAHs | C-H \rightarrow C-C (720 K) (700 K) | 2013 | [44] |
| C ₉₆ H ₅₄ | Pt(111) | Capped SWCNTs | C-H \rightarrow C-C (770 K) C(g) ethylene or ethanol | 2014 | [41] |
| C ₃₂ H ₆₆ | Au(110) | Alkanes 1D: polyethylene | Csp ³ -H \rightarrow C-C (470 K) | 2011 | [49] |
| 4Ph: quaterphenyl | Cu(110) | 1D,2D:oligomers | Caryl-H \rightarrow C-C (500 K) C-meta | 2014 | [71] |
| THP DHQP | Au(111) Ag(111) | 1D y 2D: polyphenyls | Caryl-H \rightarrow C-C (500 K) C-orto | 2016 | [72] |
| VBP | Cu(110) | 0D: trans -Diene | Csp ² -H \rightarrow C-C (425 K) | 2015 | [73] |
| Etino | Cu(110) | 0D: carbene metalated | Csp-H \rightarrow C-C (450 K) | 2016 | [74] |
| 2H-P: base libre de profirina | Ag(111) | 0D: dimers 0D: trimers 1D: oligomers | C-H \rightarrow C-C (533, 573, 613 K) | 2014 | [81] |
| Helically chiral pyridyl-disubstituted dibenzo[5]helicene | Pt(111) | 0D: N-doped nanohelicenes Nanographenes Nanodomes | C-H \rightarrow C-C (440, 650, 770 K) | 2014 | [75] |
| Aniline | Cu(111) | 0D: Metal-organic structures | C-H \rightarrow C-C (360, 390, 470 K) | 2018 | [76] |
| 6,6'-bipentacene | Au(111) | 0D: peripentacene (PAHs) | R.Scholl C-H \rightarrow C-C (473 K) | 2015 | [82] |

SWCNTs: Single-Walled Carbon Nanotubes, **THP**: 1,3,5-tris (4-hydroxyphenyl)benzene), **DHQP**: 4,4'-dihydroxy-p-quaterphenyl, **VBP**: 4-vinyl-1,1'-biphenyl, **PAHs**.

Seguendo la nomenclatura internacional los nombres de las moléculas precursoras y los productos que aparecen en la tabla se han escrito en inglés.

I.3.3. Reacciones con alquinos terminales

Otras estrategias de acoplamiento intermolecular C-C hacen uso de grupos acetilénicos terminales. Entre ellas están la reacción de acoplamiento Glaser, la reacción de Sonogashira o las reacciones de ciclotrimerización de alquinos. El uso de grupos acetilénicos terminales se debe a su baja energía de activación llevándose a cabo los acoplamientos en condiciones suaves. Sin embargo, estos tipos de acoplamientos son los que más subproductos de reacción presentan (ver Tabla I.3).

La reacción de acoplamiento Glaser se describió por primera vez en los años 60 utilizando sales de cobre como catalizador [83]. Es el más antiguo de los acoplamientos acetilénicos y se basa en el acoplamiento C-C entre dos grupos alquinos terminales. Esta reacción se consiguió por primera vez en superficie en 2012 obteniendo una red orgánica conjugada 2D sobre Ag(111) [84]. La reacción Glaser se ha demostrado que se activa en superficies de metales nobles. Sin embargo, en esta estrategia de acoplamiento la naturaleza de la superficie juega un papel fundamental y en distintos estudios se demuestra que la mejor superficie es Ag, en comparación con Cu y Au [85]. Para mejorar la selectividad de esta reacción y por tanto disminuir los subproductos de reacción, se han llevado a cabo diversas estrategias. Por ejemplo, es el caso de la introducción de grupos hexil para, por medio del impedimento estérico, dirigir el mecanismo de acoplamiento deseado [85]. Otra estrategia exitosa es la utilización de una superficie vecinal Au(887) [48].

La reacción de Sonogashira fue descrita en 1975 [86] y se basa en el acoplamiento cruzado entre un precursor molecular con un grupo acetilénico terminal con haluros de arilo. Esta reacción fue implementada en superficie en 2010 pero presenta un bajo rendimiento, $\sim 10\%$, debido al diferente comportamiento de cada precursor sobre las diferentes superficies [87], ya que la naturaleza de las mismas es crítica para la efectividad de la reacción. Con objeto de mejorar este rendimiento, el estudio detallado en [88] emplea una superficie rugosa de Au(100) obtenida por bombardeo iónico de Ar^+ . Recientemente se ha demostrado la importancia de la cinética de reacción para el control del producto final de la misma. A partir de distintos tratamientos térmicos consiguen controlar el mecanismo de reacción, tipo Ullmann, Glaser o Sonogashira, para la obtención de cadenas de grafino o de grafidiino [42].

Finalmente, otras reacciones estudiadas en superficie que implican grupos alquinos terminales son las ciclotrimerizaciones. Es una reacción de ciclación $[2+2+2]$ que da lugar a la formación de arenos. Esta estrategia se emplea para la obtención de redes covalentes 2D (ver Tabla I.3). A diferencia de la reacción Glaser, estas reacciones son más eficientes sobre Au(111).

Tabla I.3: Reacciones de Alquinos terminales

| PRECURSOR | SUPERFICIE | PRODUCTO | MECANISMO | AÑO | REF |
|---|------------------------------|--|--|------|------|
| TEB : 1,3,5-triethynyl benzene Ext-TEB : 1,3,5-tris-(4-ethynylphenyl)benzene | Ag(111) | 0D: dimers 2D SCOF (conjugated) | Glaser $\text{Csp-H} \rightarrow \text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ (330, 400 K) | 2012 | [89] |
| DEB 1,4-diethynylbenzene | Cu(111) | disordered covalent networks and aggregates | Glaser $\text{Csp-H} \rightarrow \text{C-C}$ (575 K) Acoplamiento homo, cruzado y trimerización | 2013 | [90] |
| Diethynyl-substituted π -system | Ag(111) Au(111) | 1D polimerización 1D oligómeros | Glaser $\text{Csp-H} \rightarrow \text{C-C}$ (400 y 395 K) | 2013 | [85] |
| Aryl-alkyne : 1,4-diethynyl-2,5-dihexylbenzene | Ag(111) | 0D: di, tri y tetramers | Glaser $\text{Csp-H} \rightarrow \text{C-C}$ $h\nu = 375 \text{ nm}$ | 2014 | [91] |
| DETP : 4,4''-Diethynyl-1,1':4',1''terphenyl | Ag(887) | 1D: graphdiyne | Glaser $\text{Csp-H} \rightarrow \text{C-C}$ (450 K) | 2014 | [48] |
| ENA | Au(111) Au(100) | 1D, poly(bisacyl peroxide) | Glaser $\text{Csp-H} \rightarrow \text{C-C}$ (400 K) $\text{COOH} \rightarrow \text{O-O}$ | 2016 | [92] |
| Phenylacetylene Iodobenzene | Au(111) | 0D: diphenyl acetylene 10 % | Sonogashira $\uparrow \text{HI} \rightarrow \text{C-C}$, (200 K) | 2010 | [87] |
| Pheenyacetylene Iodobenzene | Au(100) roughened surface | 0D: diphenyl lacetylene | Sonogashira $\uparrow \text{HI} \rightarrow \text{C-C}$, (250 K) | 2014 | [88] |
| Phenylacetylene Clorobenzene | Ag(100) | 0D: diphenyl acetylene | Sonogashira $\uparrow \text{HCl} \rightarrow \text{C-C}$, (300 K) | 2015 | [93] |
| BPBE : ,1'-biphenyl-4-bromo-4'-ethynyl | Ag(111) | 1D: graphdiyne 1D: graphyne | Sonogashira $\text{C-Br} \rightarrow \text{C-C}$ (460 K) $\uparrow \text{HBr} \rightarrow \text{C-C}$ (700 K) | 2018 | [42] |
| TCNQ : 7,7,8,8-Tetracyano-pquinodimethane Porphyrin with acetylene | Au(111) | 0D: substituted porphyrin | Cicloadición [2+2] atípica (425 K) | 2011 | [94] |
| DEPB : 4,4'-diethynyl-1,1'-biphenyl | Au(111) | 2D polyphenylene | Ciclotrimerización (373 K) | 2014 | [95] |
| TEB : 1,3,5-tris-(4-ethynylphenyl)benzene | Au(111) | 2D polyphenylene arenes | ciclotrimerización [2+2+2] (373, 433 K) | 2014 | [96] |
| Phenylacetylene | Cu(100) | [4] Radilene tetramethylenecy clobutane | Cicloadición [1 + 1 + 1 + 1] (120 K) | 2018 | [97] |

Siguiendo la nomenclatura internacional los nombres de las moléculas precursoras y los productos que aparecen en la tabla se han escrito en inglés.

I.3.4. Reacciones de condensación

Las reacciones de condensación se basan en el acoplamiento covalente entre dos unidades moleculares a través de un mecanismo de adición-eliminación y como consecuencia se desprende una molécula de agua. Estas reacciones son ampliamente utilizadas en química orgánica para inducir acoplamientos covalentes entre moléculas y existen muchos tipos, condensación aldólica, de Claisen, Knoevenagel, entre otras [98].

Las reacciones de condensación más utilizadas en superficie son las reacciones de condensación de ácido borónico y las reacciones de base de Schiff (ver Tabla I.4).

La reacción de condensación del ácido borónico fue una de las primeras reacciones que se dio en la síntesis en superficie para obtener nanoarquitecturas 2D, SCOF (“*Surface Covalent Organic Framework*” de sus siglas en inglés) [35]. Las características de estas redes, tamaño del poro y simetría final, se modulan a partir de la molécula precursora utilizada. Sin embargo, debido al carácter covalente y la flexibilidad de los enlaces C-C, estas redes 2D suelen presentar un gran número de defectos debido a la irreversibilidad de estos enlaces. Para solventar este problema, el estudio en la referencia [99] propone una polimerización en dos etapas a través de dos mecanismos de reacción diferentes: la condensación del ácido borónico y la deshalogenación. La estrategia se basa en fusionar dos mecanismos de reacción con distintas temperaturas de activación y así poder controlar el mecanismo de acoplamiento y por tanto evitar defectos. Desde entonces, mediante reacciones de condensación se ha conseguido activar el acoplamiento C-heteroátomos entre unidades moleculares obteniendo moléculas con grupos funcionales como iminas, principalmente mediante reacciones de base Schiff, imidas, amidas, ester, boraxina, urea, triamina, etc.

Una consideración que hay que tener en cuenta en la síntesis de redes 2D son los parámetros termodinámicos y cinéticos para conseguir una red de alta calidad [33].

Tabla I.4: Reacciones de Condensación

| PRECURSOR | | SUPERFICIE | PRODUCTO | MECANISMO | AÑO | REF |
|---|------------------------|------------|---|--|------|-------|
| BDBA | | Ag(111) | 2D: SCOF 15.2 Å | ↑H ₂ O → B-O (300 K) Poli Boraxine | 2008 | [35] |
| BDBA | HHTP | | 2D: SCOF 2.98 nm | | | |
| DBPBA | | Ag(111) | 2D: SCOF | ↑H ₂ O → B-O (375 K) C-Br → C-C (520 K) | 2011 | [99] |
| BBA | | Au(111) | 2D: SCOF 100% | ↑H ₂ O → B-O (373K) C-Br → C-C (573K) | 2012 | [47] |
| TPB | TMC | Au(111) | 2D: SCOF Polyester | ↑H-Cl → C-C (575 K) | 2012 | [100] |
| TAPB | | Ag(111) | 2D: SCOF | Aldólica ↑H ₂ O → C-C (675 K) | 2015 | [101] |
| 4FPBA | TAPB | HOPG | 2D: SCOF Imine-Boxine | Boronic y Schiff (autoclave 400 K) | 2017 | [102] |
| Dialdehyde | Octil amine | Au(111) | 0D: Diimine | Schiff ↑H ₂ O → C=N (450 K) | 2007 | [103] |
| Trialdehyde | Diamine | Au(111) | 1D: Polymer 2D: SCOF | Schiff ↑H ₂ O → C=N (400 K) | 2008 | [104] |
| Tetraketone | Tetramine pirazines | Ag(111) | Pyrene-fused pyrazaacenes ⁹ (PPAs) | Ciclocondensación Schiff?? ↑H ₂ O → C=N (510 K) | 2016 | [105] |
| DMA | TAPP | Au(111) | 2D: SCOF Cuadrada | Schiff ↑H ₂ O → C=N (425K) | 2018 | [106] |
| DATP | PTCDA | Au(111) | 1D: Polyimide | Condensación de imidización ↑H ₂ O → 2C-N (570K) ↑H ₂ O → 2C-N (600K) | 2008 | [107] |
| TAPT | | | 2D: Polyimide | | | |
| Melamine 1,4-Pheenilene diisocyanate | | Au(111) | 2D Polyurea | −NH−CO−NH− (520K) | 2009 | [108] |
| 1,4-diaminobutane 1,3- and 1,4-phenylene diisocyanate | | Au(111) | 1D: Oligourea | −NH−CO−NH− (533K) | 2013 | [109] |

BDBA: 1,4-benzenediboronic acid, **HHTP**, 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene, **DBPBA:** 3,5-dibromophenylboronic acid, **BBA:** p-bromo-benzene boronic acid, **TPB**, **TMC** benzene-1,3,5-tricarbonyl trichloride, **TAPB** 1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene, **4FPBA:** 4-formylphenylboronoic acid, **DMA:** 2,5-dimethoxybenzene-1,4-dicarboxaldehyde, **TAPP:** 5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl) porphyrin, **DATP:** 4,4'-diamino-p-terphenyl, **TAPT**, **PTCDA**.

Siguiendo la nomenclatura internacional los nombres de las moléculas precursoras y los productos que aparecen en la tabla se han escrito en inglés.

I.3.5. Otras reacciones

Hoy día, casi 15 años después de los primeros experimentos en síntesis en superficies, se han reportado muchas y muy diferentes reacciones que ocurren sobre las superficies. Algunas de ellas son difíciles de catalogar (ver Tabla I.5), como las que utilizan precursores α -diazocetonas para la formación de polímeros 1D a través de dos etapas, con la formación de un intermedio de tipo carbeno [110]. También se ha descrito la formación de carbeno a través de la tautomerización Wanzlick [111].

Las reacciones con grupos carboxílicos presentan una gran versatilidad de oportunidades como acoplamientos eficientes entre precursores moleculares. Estos grupos funcionales pueden formar desde estructuras mediante auto-ensamblados supramoleculares hasta estructuras formadas por acoplamientos tipo O-O o C-C a través de mecanismos de deshidrogenación o descarboxilación respectivamente [112].

Otras reacciones, conocidas en síntesis orgánica, como la cicloadición [3+2] entre una azida-alquino, llamada reacción “click”, también han sido investigadas con este método [113]. A pesar de requerir baja energía de activación tiene bajos rendimientos. Sin embargo, se ha demostrado que es posible inducirse sin la necesidad de cobre [114]. También se ha utilizado la ciclación de Bergman, que genera reacciones de cicloaromatización entre los precursores moleculares. En el estudio de la referencia [115] detallan la síntesis de cadenas de polifenilo inducidas por la superficie Cu(110). Esta reacción, al igual que las ciclotrimerizaciones, es más eficiente en cobre que en plata.

Recientemente han llamado la atención la síntesis de los acenos por su potencial uso en electrónica molecular. Los acenos son PAHs formados por la unión lineal de anillos de benceno que al aumentar su longitud incrementa su inestabilidad. Sin embargo, con esta metodología se ha conseguido la síntesis y estabilización del aceno más largo descrito hasta el momento, el dodecaceno [116].

Finalmente, la mayor parte de las reacciones descritas utilizan las propiedades catalíticas de las superficies para inducir los acoplamientos químicos entre los precursores moleculares mediante temperatura, luz o pulsos de voltaje con la punta de STM. Recientemente se ha descrito un nuevo mecanismo de acoplamiento C-C para PAHs que no necesita de un sustrato especialmente reactivo. Este mecanismo consiste en la activación de los átomos de carbono de un PAH, como el pentaceno, mediante su exposición a hidrógeno atómico. Esto induce la superhidrogenación de ciertos átomos de carbono de las moléculas resultando en el acoplamiento C-C y la desorción de dos moléculas de H₂ [117].

Tabla I.5: Otras reacciones

| PRECURSOR | SUPERFICIE | PRODUCTO | MECANISMO | AÑO | REF |
|---|--------------------|--|---|------|-------|
| Biphenyl bis α-diaz ketone | Au(111) Cu(111) | 1D: polymers with furan-2,5-diyl connections | $\uparrow N_2 \rightarrow C=C$ $\uparrow O_2 \rightarrow$ intraciclacion (Au: 515K, Cu: 440K) | 2018 | [110] |
| NDCA: 2,6naphthalenedicarboxylic acid | Cu(111) Ag(111) | 1D: 2,6-naphthalenes | Descarboxilación C-M-(430 K) C-C ₂ (460 K) | 2014 | [112] |
| 4-azidabifenilo | Cu(111) | 0D: 1,4-triazol | Reacción "click" cicloadición [3+2] (300 K) | 2013 | [113] |
| AEB: N-(4-azidophenyl)-4-ethynylbenzamide | Au(111) | 1D: 1,4-triazol oligómeros | Reacción "click" cicloadición [3+2] (300 K) | 2013 | [114] |
| TB2TTA: 2,5,9,12-tetrabromoanthracene | Ni(111) | 0D: pentacene | Br \uparrow y S \uparrow (475K) | 2013 | [118] |
| TAPP: 1,3,8,10-tetraazaperopyrene | Cu(111) | 1D: polyTAPP | Tautomerización wanzlick C-C (carbeno) (525K) | 2010 | [111] |
| DTA: 2,5-dihexylterephthalaldehyde | Au(111) | 1D oligomers Deriv PPV | McMurry -CH=CH- (525K) | 2015 | [119] |
| Ethinil phenil ring | Ag(100) | 0D polycyclos 3 isomeros | C. Bergman C-C (365 K) | 2013 | [120] |
| DNHD: 1,6-di-2-naphthylhex-3-ene-1,5-diyne | Cu(110) | Polyphenylen 1D nanowires | C. Bergman C-C (400 K) | 2013 | [115] |
| 9,10-dibromoantraceno | Cu(110) NaCl | 0D polycyclo 3 isomers | C. Bergman | 2016 | [121] |
| Melamina | Cu(111) | 1D: chains 2D | Ruptura del anillo (425 K) (575 K) | 2013 | [122] |
| Pentaceno perylene | Au(111) | 0D structures | Superhidrogenación Csp ² \rightarrow C sp ³ \rightarrow C-C | 2019 | [117] |
| Hepatacene precursor | Au(111) | 0D: heptacene organometallic complexes | Reducción α-ketone $\uparrow CO$ (535 K) | 2017 | [123] |
| Epoxydecacene | Au(111) | 0D: decacene | Reducción de tetraepoxy | 2017 | [124] |
| Pentaepoxy derivative | Au(111) | 0D: dodecacene | Deoxigenación (490 K) | 2019 | [116] |
| p-AP: para-aminophenol | Cu(110) | 0D: quinoniazine | NH ₂ \rightarrow N-N \leftrightarrow N=N (525 K) | 2018 | [40] |
| | Pt(111) | 1D: meta-polyaniline | Adición atípica de Michael $\uparrow O \rightarrow C-N$ (475 K) | 2020 | |
| | Cu(111) | 2D: SCOF | OH \rightarrow O-Cu NH ₂ \rightarrow N-Cu | | |

Seguindo la nomenclatura internacional los nombres de las moléculas precursoras y los productos que aparecen en la tabla se han escrito en inglés.

I.4. Objetivo de la tesis dentro del panorama anteriormente descrito

El objetivo de esta tesis es el estudio de la influencia de la naturaleza y orientación de la superficie en la búsqueda de nuevos mecanismos de acoplamientos entre las moléculas orgánicas para la obtención de nuevos materiales.

Para evitar los problemas que presenta la reacción de Ullmann se ha seleccionado una molécula precursora sencilla y comercial, *para*-aminofenol (p-AP), que presenta dos grupos funcionales, OH y NH₂, en las posiciones *para* en un anillo de benceno. Esto nos ha permitido investigar la reactividad de cada grupo químico en las distintas superficies de nuestro estudio, Cu(110), Cu(111) y Pt(111). Cambiando la superficie elegida, hemos podido observar distintos mecanismos de activación de forma selectiva obteniendo nuevas rutas de síntesis. Además, se ha estudiado la influencia cinética y la energética de las reacciones observadas.

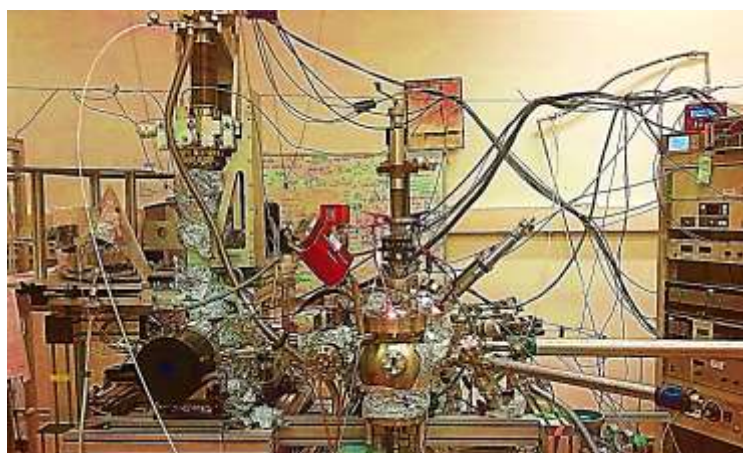
El proceso seguido en la ruta de síntesis en superficie, para la obtención de los materiales, sigue una estrategia de bottom-up (abajo-arriba) que utiliza como bloque de construcción la molécula orgánica p-AP sobre los tres diferentes monocristales metálicos. El mecanismo de síntesis en superficie consta de tres etapas:

- El punto de partida es la evaporación por sublimación de la molécula precursora p-AP sobre la superficie a temperatura ambiente. Cuando las moléculas precursoras alcanzan la superficie, mediante interacciones débiles entre ellas, originan una estructura ordenada auto-ensamblada. La estructura auto-ensamblada supramolecular depende de la naturaleza y orientación de cada superficie. Las interacciones débiles pueden ser de distinta naturaleza como son enlaces de hidrógeno, interacciones van der Waals, interacciones dipolares o enlaces metal-orgánicos (ver capítulo III).
- A continuación, las moléculas precursoras p-AP se activan, por medio de un aumento de la temperatura, para inducir el acoplamiento covalente entre ellas. Los parámetros y características de la activación de la molécula p-AP dependen de la naturaleza y orientación de la superficie.
- Finalmente se obtiene el producto de reacción cuya naturaleza depende de la interacción entre moléculas precursoras, p-AP - p-AP, y la interacción de las moléculas con cada una de las tres superficies utilizadas, p-AP –superficie. Como resultado se generan tres productos diferentes, uno en cada superficie. Sobre Cu(110), obtenemos dímeros de p-AP formando quionaazina (QAz), una nueva y prometedora molécula aceptora, que manifiesta procesos de transferencia de carga desde la superficie (ver capítulo IV). Sobre

Pt(111) formamos oligómeros uni-dimensionales de *meta*-polianilina, un polímero con propiedades ferromagnéticas (ver capítulo V). Finalmente, sobre Cu(111), se produce una red porosa bidimensional de naturaleza metal-orgánica (ver capítulo VI).

El carácter innovador del trabajo realizado en esta tesis radica no solo en la variedad de los nuevos materiales obtenidos, con gran potencial de aplicación, a partir de la adsorción de una misma molécula en diferentes superficies, sino también en la descripción de nuevos mecanismos selectivos de acoplamiento alternativos a la estrategia de Ullmann, no reportados anteriormente. Queda patente en este trabajo la relevancia que tiene en la actualidad la utilización de superficies en la obtención de nuevos materiales, a través de nuevos entornos de reacción, con prometedoras aplicaciones tecnológicas.

II. Técnicas experimentales y método de trabajo



En este capítulo se presentan los métodos experimentales y teóricos empleados durante esta tesis para la investigación del mecanismo de reacción y la caracterización de los productos finales obtenidos usando la molécula p-AP en las distintas superficies metálicas. En primer lugar, se describen los procesos físicos en los que se basan las distintas técnicas superficiales, así como la información que obtenemos en cada una de ellas:

- **LEED:** difracción de electrones de baja energía (*“Low Energy Eletron Diffraction”*)
- **NEXAFS:** espectroscopía de absorción de rayos X (*“Near Edge X-ray Absorption Fine Structure”*)
- **XPS:** espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (*“X-ray PhotoelectronSpectroscopy”*)
- **STM/nc-AFM:** microscopía de efecto túnel/microscopía de fuerzas atómicas en modo no contacto (*“Scanning Tunnel Microscopy”* / *“Non-contact Atomic Force microscopy”*)
- **DFT:** teoría del funcional de la densidad (*“Density Functional Theory”*).

Finalmente describiremos el método de trabajo que se ha empleado para el desarrollo de esta tesis.

II.1. Introducción

El objetivo de la ciencia es comprender el funcionamiento de la naturaleza que nos rodea. Una forma de conseguirlo es estudiando las propiedades de la materia y de los materiales a través de herramientas diseñadas para dar respuestas a lo que nuestros sentidos no captan. En las últimas décadas se ha producido un avance significativo en el desarrollo de las técnicas de experimentación. En particular, el avance de la tecnología del vacío y las instalaciones de radiación sincrotrón, han originado un cambio radical en las técnicas de análisis sensibles a las propiedades de la superficie, contribuyendo a una mejor comprensión de los procesos superficiales a escala atómica [24], [125]–[127]. Las técnicas experimentales sensibles a las propiedades de la superficie, tales como la difracción de electrones o las espectroscopías de fotoelectrones, se basan en la interacción de los electrones con la materia. A diferencia de los fotones, los electrones interactúan fuertemente con los átomos de la muestra, provocando que su camino libre medio en el interior del sólido sea corto antes de dispersarse inelásticamente. Para hacernos una idea: los electrones en un sólido, con una energía cinética entre 50-500 eV tienen un camino libre medio de 5 - 10 Å. Esto significa que únicamente los electrones situados en las capas exteriores de los materiales pueden escapar antes de sufrir una dispersión inelástica. Por consiguiente, la detección de estos electrones nos proporciona información exclusivamente de las últimas capas del material, es decir, de las propiedades superficiales. Este comportamiento fue plasmado por Seah y Dench en la curva universal del camino libre medio de electrones en un sólido en función de su energía cinética, donde se observa que el mínimo está localizado en un rango de energía entre 10-200 eV con una profundidad < 2 nm [128].

Un requisito para obtener información de calidad de la superficie de la muestra estudiada es la necesidad de tener una atmósfera controlada, es decir, que permita que los electrones emitidos por la muestra lleguen al detector sin interaccionar con las partículas en fase gas. Esto se consigue con la utilización de sistemas de ultra alto vacío, sistemas que presentan una presión menor de 10^{-7} mbar ($1 \text{ atm} = 1013 \text{ mbar}$) [129]. Por otra parte, el estudio de las superficies (y en particular a escala molecular) exige que estas estén libres de contaminantes y defectos durante los experimentos. Según la teoría cinética de los gases se calcula que para una superficie de 1 cm^2 el tiempo que tarda en formarse una monocapa de partículas de gas residual adsorbidas sobre la superficie, en condiciones estándar y suponiendo un coeficiente de pegado 1, para presiones de 10^{-6} mbar es aproximadamente 1 s. La unidad de exposición de gas es $1,33 \times 10^{-6} \text{ mbar} \times \text{s}$, y se denomina Langmuir. Por tanto, para condiciones

experimentales con una presión de 10^{-9} mbar el tiempo que tardaría en cubrirse una superficie con una monocapa de gas residual es 10^3 s. Esto demuestra la necesidad e importancia de utilizar sistemas de ultra alto vacío ($P < 10^{-9}$ mbar) para realizar los experimentos de síntesis en superficie.

Finalmente, a diferencia de la difracción de electrones y las espectroscopías fotoelectrónicas, que se basan en el análisis de las respuestas de las moléculas y átomos en una superficie como consecuencia de un estímulo aplicado (radiación electromagnética o haces de partículas), surge una nueva familia de técnicas experimentales llamadas técnicas de microscopía de barrido por sonda (SPM “*Scanning Probe Microscopy*” de sus siglas en inglés) [130]–[132]. Estas técnicas se basan en el estudio de las propiedades superficiales gracias a la información obtenida al barrer la superficie de la muestra con una sonda tipo punta afilada. El desarrollo y uso de la familia de las técnicas SPM supuso un boom para el mundo de la nanociencia debido a la capacidad, por primera vez, de obtener imágenes del micro y nanomundo, en el espacio real, sobre una superficie y con resolución atómica. En 1982 el microscopio de efecto túnel observó por primera la imagen de átomos [133].

Durante el desarrollo de la tesis hemos utilizado una combinación de distintas técnicas experimentales de superficie, **STM/NC-AFM**, **LEED**, **XPS** y **NEXAFS** para conseguir la información necesaria para determinar el comportamiento físico químico de las moléculas p-AP sobre las distintas superficies metálicas. La utilización de estas técnicas combinada con simulaciones computacionales permite investigar en detalle los eventos moleculares que controlan la reactividad química en superficies metálicas. En concreto, nos proporcionan información acerca de las propiedades electrónicas, químicas y estructurales de las moléculas que se analizan.

II.2. Sistemas a investigar

II.2.1. Molécula p-AP y sistema de evaporación

La molécula aminofenol, de fórmula química $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$, es una molécula pequeña y sencilla formada por un anillo de benceno central con dos sustituyentes químicos, un grupo amino ($-\text{NH}_2$) y un grupo alcohol ($-\text{OH}$). Dependiendo de la posición relativa de ambos grupos funcionales presenta tres tipos de isomería: *orto* (1,2), *meta* (1,3) y *para* (1,4) aminofenol (ver

Figura II.1). Como consecuencia de esta peculiaridad los tres tipos de isómeros presentan propiedades físico-químicas diferentes.

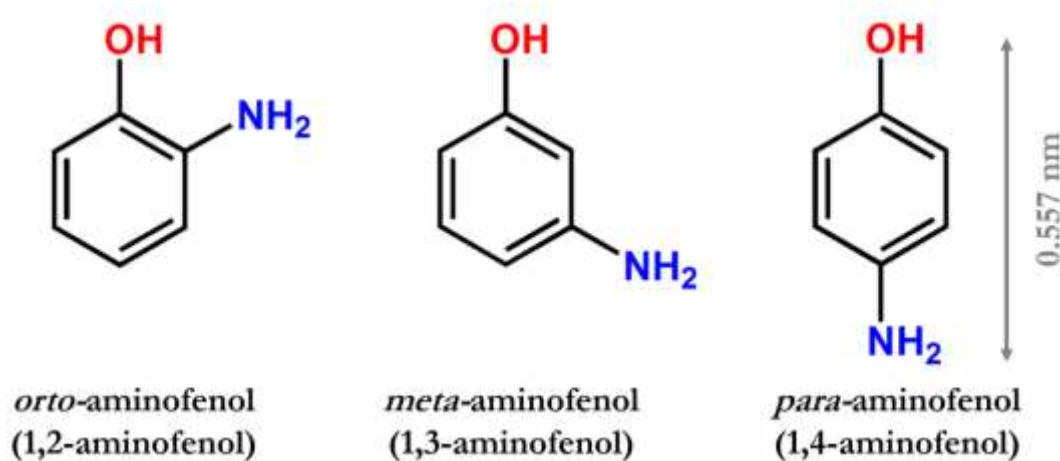


Figura II.1. Estructura química de los isómeros de la molécula aminofenol: Isomería a) *orto*-aminofenol, posiciones (1,2), b) *meta*-aminofenol, posiciones (1,3) y c) *para*-aminofenol, posiciones (1,4). La dimensión medida entre el átomo de oxígeno y el átomo de nitrógeno es de 0,557 nm.

En este estudio utilizamos el isómero *para*-aminofenol con objeto de investigar su reactividad química única en distintas superficies metálicas. En la última década se ha comprobado que mediante la síntesis en superficie es posible inducir acoplamientos a través de mecanismos de reacción que pueden cambiar con respecto a los ya establecidos. La elección de la molécula p-AP nos va a permitir estudiar el comportamiento físico-químico de dos grupos funcionales comunes, OH y NH₂, dependiendo de la elección de la superficie. Con los resultados de estos análisis se pretende explorar la reactividad de dichos grupos funcionales para controlar la selectividad de los acoplamientos en función de la superficie

usada. Esto nos va a permitir establecer nuevas rutas de control para la síntesis de nuevos materiales en superficie.

Las moléculas p-AP se presentan como un polvo blanco. Esta molécula se consigue en el mercado a través de la empresa Sigma Aldrich con una pureza de 99,99%. El p-AP es una molécula inestable al aire y a la luz solar, y especialmente sensible al oxígeno en el aire húmedo, generando principalmente derivados de amino fenoxazina después de la oxidación. La oxidación puede apreciarse por el cambio de color de blanco a amarillo. El p-AP se utiliza como revelador fotográfico, como componente de los colorantes intermedios en la industria de los tintes, para la síntesis de paracetamol, clofibrato, antioxidantes y otros productos en la industria farmacéutica, y como intermediario en síntesis orgánica [134].

Las moléculas p-AP presentan una temperatura de sublimación de 172 - 174 °C en condiciones estándar (temperatura ambiente y $P \approx 1 \text{ atm}$) [135]. Sin embargo, para condiciones de UHV ($P \approx 1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$) la presión de vapor es muy elevada a temperatura ambiente y la sublimación es espontánea. En el proceso de evaporación, las moléculas se introducen en un crisol de cuarzo limpio y sin resto de contaminantes (ver

Figura II.2).

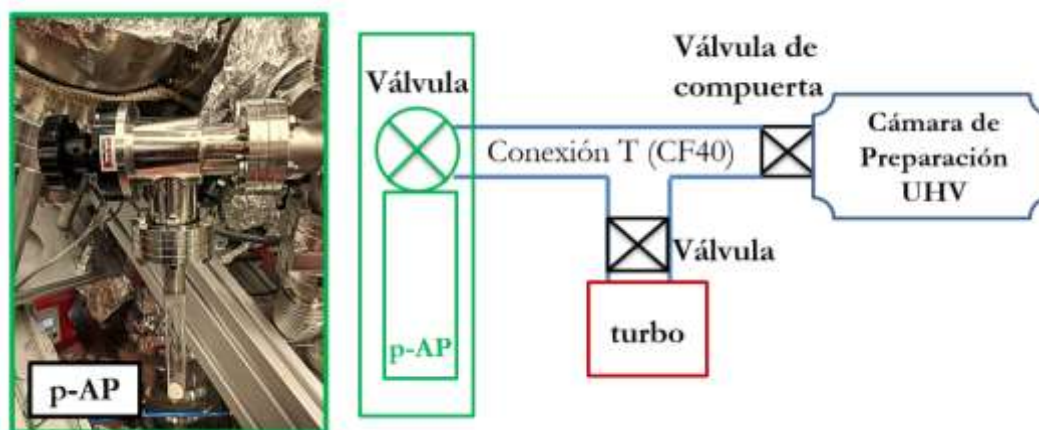


Figura II.2. Representación esquemática del montaje experimental del mecanismo de evaporación de la molécula p-AP: las moléculas p-AP se depositan en un crisol (color verde). A través de una conexión T, en primer lugar se lleva a cabo la purificación de las moléculas abriendo las válvulas del crisol y de la bomba turbomolecular (color rojo). La válvula de compuerta permanece cerrada. Una vez purificadas las moléculas, se cierra la válvula de la bomba turbomolecular y se abre la válvula de compuerta que conecta las moléculas con la cámara UHV (color azul) para realizar el proceso de evaporación.

El crisol, que contiene las moléculas, está conectado a una llave giratoria que lo separa de dos válvulas. La primera válvula está conectada a una bomba turbomolecular que se utiliza

para purificar las moléculas p-AP. La segunda válvula, válvula de compuerta, separa las moléculas p-AP de la cámara de UHV en la cual se preparan las superficies metálicas. Una vez purificadas las moléculas se cierra la válvula que las conecta a la bomba turbomolecular y se abre la válvula de compuerta a la cámara de preparación donde se encuentra la superficie limpia. La presión del sistema en la cámara de preparación durante este proceso es aproximadamente 10^{-9} , sin embargo, este valor es aproximado, ya que depende del sistema de UHV utilizado (velocidad de bombeo).

A continuación, se muestra el espectro de masas típico de la molécula p-AP durante el proceso de evaporación en atmósfera de UHV. El espectro muestra la intensidad de la corriente de los iones detectados en función de su relación masa/carga. El peso molecular de la molécula p-AP es de 109 g/mol. Los picos principales correspondientes a las masas 12, 39, 52, 53, 80 y 81 corresponden a rupturas de la molécula debido a la irradiación electrónica en el cuadrupolo. Adicionalmente se pueden observar señales de menor intensidad que también son características del espectro de masas de la molécula p-AP. Las masas 18, 28 y 44 aumentan ligeramente durante la evaporación debido a la presencia de agua, CO y CO_2 ocluidas dentro de los polvos de p-AP en el crisol

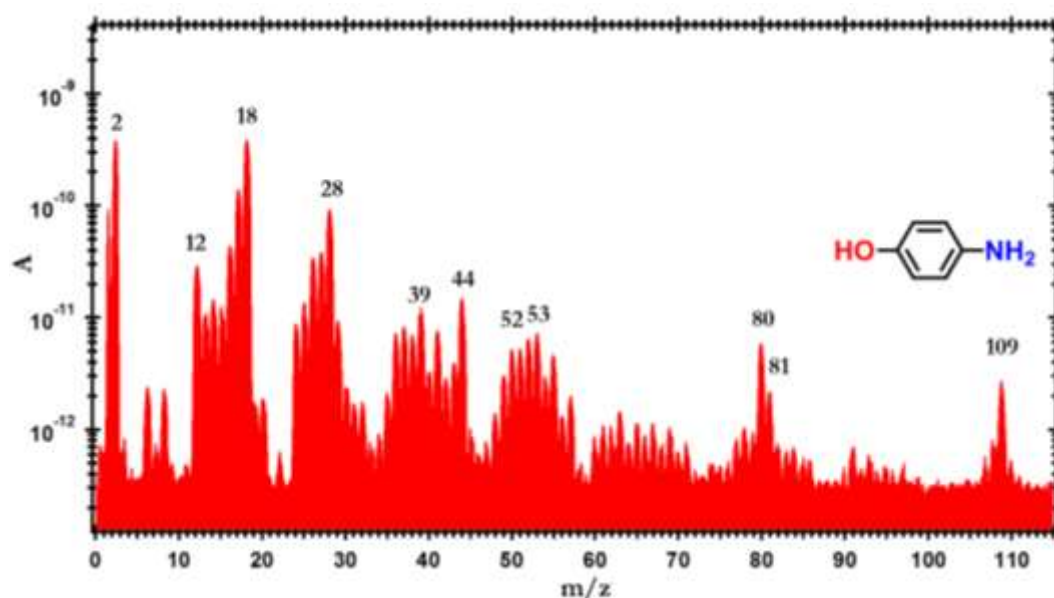


Figura II.3. Espectro de masas en escala logarítmica adquirido durante la evaporación de la molécula p-AP con un cuadrupolo de masas.

II.2.2. Superficies: Cu(110), Cu(111) y Pt(111)

Con objeto de investigar el papel de la superficie en la reactividad química de las moléculas p-AP, se estudiaron tres superficies de monocristales metálicos: Cu(110), Cu(111) y Pt(111). Como se mostró en los ejemplos del capítulo I, la naturaleza y la orientación cristalográfica de las superficies inducen distintos mecanismos de acoplamiento para una misma molécula adsorbida. Por un lado, se investigará la influencia de la orientación de las superficies para una misma naturaleza química (Cu(110) y Cu(111)) y, por otro lado, la influencia de la naturaleza química para una misma orientación (Cu(111) y Pt(111)).

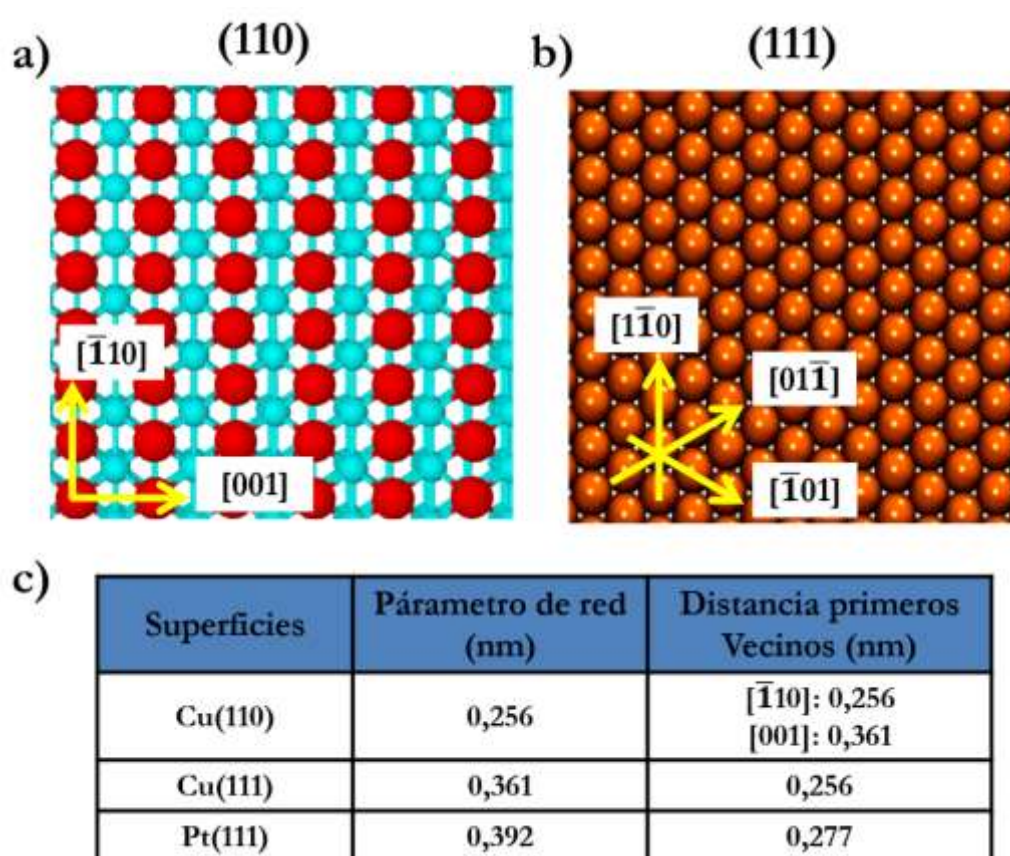


Figura II.4. Representación de la orientación y los parámetros estructurales de las superficies de los monocristales usados en esta tesis: a) superficie orientada en el plano(110). Los átomos de color rojo representan la primera capa. Presenta simetría rectangular. b) Superficie orientada en el plano (111). Presenta simetría hexagonal. c) Tabla de los parámetros de red y distancias a los primeros vecinos para las superficies de Cu(110), Cu(111) y Pt(111).

La estructura de las tres superficies presenta un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (FCC). La orientación del plano cristalino superficial (110) presenta un

empaquetamiento compacto rectangular en el cual emergen del plano superficial los átomos de cobre en la dirección $[\bar{1}10]$. Esta geometría de la superficie le confiere una mayor reactividad comparada con otras caras superficiales, como por ejemplo la (111) o la (100). Esto se debe a que presenta una menor coordinación de sus átomos superficiales. La celda unidad rectangular presenta un tamaño de 0,256 nm en la dirección $[\bar{1}10]$ y 0,361 nm en la dirección [001], que corresponde con la distancia entre los primeros vecinos para ambas direcciones (ver Figura II.4). La orientación del plano cristalino superficial (111) presenta un empaquetamiento compacto hexagonal en el cual, a diferencia del caso de orientación (110), todos los átomos están a la misma distancia en ambas direcciones de la celda unidad superficial. Sobre esta superficie, los sitios de adsorción de más alta simetría son aquellos con simetría 3 (conocidos en inglés como three-fold, al corresponder al lugar entre tres átomos), 2 (también llamados puente o bridge, que corresponden a puentes entre átomos) y 1 (encima de un átomo). En el caso del Cu(111) la distancia entre los primeros vecinos es de 0,256 nm mientras que en el caso del Pt(111) es de 0,277 nm (ver Figura II.4).

Por otro lado, se comprueba que la naturaleza química de la superficie también modifica la reactividad de la molécula p-AP. Este distinto comportamiento está relacionado con la estructura electrónica de su banda de valencia. En este caso para estos metales de transición es la banda d [27], [136]. El llenado de electrones de la banda d modifica la interacción entre molécula y superficie lo que permite en algunos casos aumentar/disminuir las barreras energéticas de los procesos o inducir distintos procesos físico-químicos.

Finalmente, se lleva a cabo la preparación de la superficie con objeto de dejarla libre de adsorbatos contaminantes que puedan afectar al estudio de la reactividad de las moléculas p-AP. La limpieza estándar de las superficies metálicas se basa en la realización de sucesivos ciclos de bombardeo iónico seguido de un proceso de calentamiento. En nuestro caso hemos empleado ciclos de bombardeo con iones de Ar^+ durante 10 minutos con una energía de 1 KeV y una intensidad medida en la muestra de 10 μA . Posteriormente, para recuperar el orden superficial se realiza un calentamiento durante 10 minutos a una temperatura de 600 °C para las superficies de cobre y de 850 °C para la superficie de platino.

Hay que señalar que en el caso del Pt(111) la limpieza requiere de un paso adicional a los ciclos de limpieza estándar. Este paso consiste en realizar el calentamiento en los primeros ciclos en atmósfera de oxígeno a una presión de 10^{-6} mbar y a una temperatura de 600 °C durante cinco minutos. Esto se debe a que el platino se contamina con restos carbonáceos fuertemente enlazados a la superficie, por lo que al exponer a oxígeno, este reacciona con dichos restos produciendo CO y CO_2 y, por tanto, eliminándolos. Esta reacción de

combustión es efectiva para 600 °C. Seguidamente, se realiza un calentamiento tipo “flash”, es decir rápido y puntual, a 850 °C. Finalmente se confirma por STM y LEED que el proceso de limpieza de la superficie de la muestra ha funcionado correctamente.

II.3. Métodos experimentales

II.3.3. Difracción de electrones de baja energía (LEED)

Para caracterizar la estructura atómica de las capas superficiales de las muestras p-AP/Cu(110), p-AP/Cu(111) y p-AP/Pt(111), así como el orden de las moléculas p-AP adsorbidas sobre las distintas superficies metálicas, se realizaron medidas utilizando la técnica de difracción de electrones de baja energía LEED.

La técnica de LEED se basa en el principio de difracción elástica de los electrones de baja energía que generan directamente un patrón de difracción en el espacio recíproco procedente de las primeras capas de la muestra [125], [127], [137]. El uso de electrones de baja energía (en el rango de energía de 20 a 500 eV) en los estudios de difracción nos permite, por un lado, tener una gran sensibilidad superficial, debido a la naturaleza de la interacción de los electrones con la materia, obteniendo información de las últimas capas de la muestra (5-15 Å) [128]. Por otro lado, la propiedad dual onda-partícula de los electrones demuestra que la longitud de onda de estos, calculada a partir de la relación de Broglie, es comparable con las distancias interatómicas cumpliéndose la condición necesaria para poder observar la difracción de la estructura atómica de los sistemas bajo estudio [138].

El esquema de funcionamiento de la técnica LEED junto con sus principales componentes se muestra en la Figura II.5.a. En el proceso de difracción, un haz de electrones incide con geometría normal sobre la muestra en estudio. Los electrones incidentes interactúan con los átomos de la muestra que actúan como centros de difracción generando la dispersión de dichos electrones. Los electrones retrodispersados desde la superficie, con ángulos descritos por la ley de Bragg, atraviesan un sistema de rejillas semiesféricas y polarizadas a distintos potenciales. El papel de las rejillas es eliminar los electrones dispersados inelásticamente para acelerar sobre una pantalla fluorescente únicamente los electrones retrodispersados elásticamente. Así pues, estos electrones que llegan a la pantalla son los que forman el patrón de difracción.

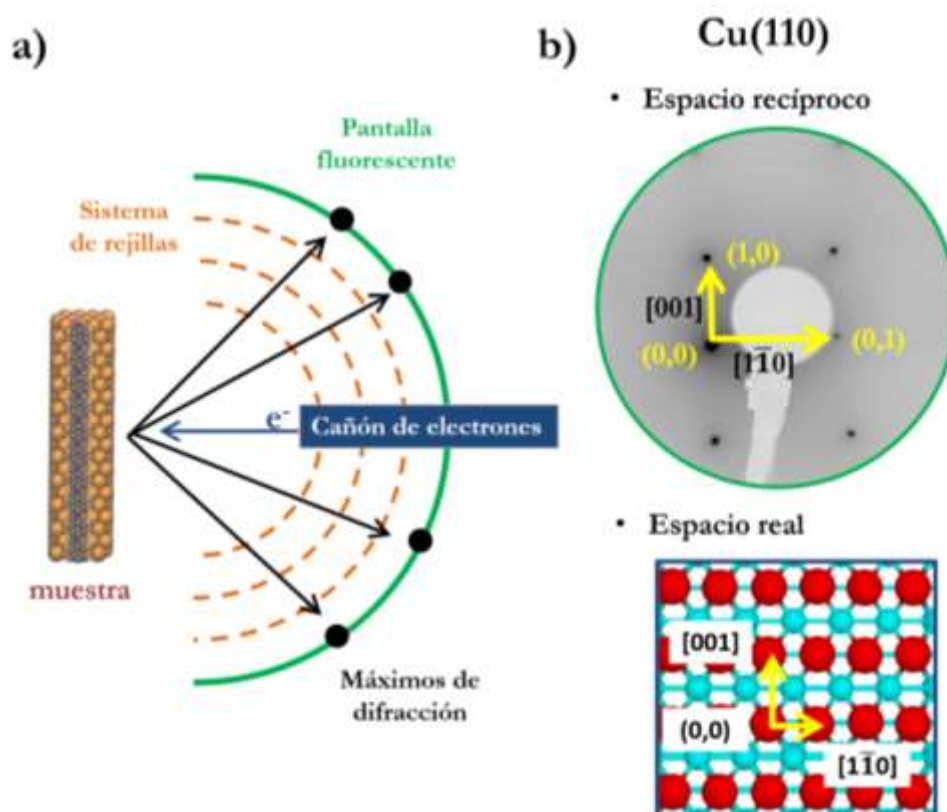


Figura II.5. Representación de la configuración experimental de la técnica LEED y su patrón de difracción. a) Esquema del dispositivo en el cual los electrones incidentes de baja energía difractados elásticamente originan el patrón de difracción de la muestra en la pantalla fluorescente. b) En la parte superior: patrón de difracción en el espacio recíproco de una superficie limpia de Cu(110) a través de la técnica LEED ($E = 126,4$ eV). En la parte inferior: representación de la superficie de Cu(110) en el espacio real.

El patrón de difracción está formado por los máximos de difracción en forma de puntos/señales brillantes, que corresponden con los diferentes órdenes de difracción característicos de la superficie de la muestra (ver Figura II.5.b). Los patrones de difracción “LEED” representan en el espacio recíproco las direcciones y la periodicidad de la estructura superficial.

Un ejemplo obtenido en esta tesis de un patrón de difracción de un monocristal de Cu(110) se muestra en la Figura II.5.b. El patrón de difracción de primer orden de un monocristal (110) refleja la simetría rectangular de la superficie en el espacio recíproco. El valor de la distancia en el espacio recíproco se relaciona inversamente con el espacio real por lo que se pueden asignar las direcciones y el tamaño de la celda unidad (Figura II.5.a y b). Si se aumenta la energía del haz incidente aparece la difracción de mayores órdenes.

En esta tesis solo se llevará a cabo el estudio cualitativo de los patrones de difracción combinados con la simulación de los patrones de difracción obtenidos con el programa Leedpat [139].

II.3.4. Radiación sincrotrón

La radiación sincrotrón es la radiación electromagnética emitida cuando a un haz de electrones relativistas se le somete a una trayectoria circular a través de campos magnéticos [140]–[142]. La radiación sincrotrón presenta una serie de características especiales que le confieren el carácter de herramienta extraordinaria de investigación. La radiación sincrotrón presenta un espectro continuo desde frecuencias de infrarrojas hasta los rayos-X duros, que a través de la utilización de monocromadores permite seleccionar longitudes de onda específicas en función de las distintas aplicaciones. La radiación sincrotrón es muy intensa y brillante, siendo el flujo irradiado mayor (por varios órdenes de magnitud) que el emitido por las fuentes convencionales. Esta característica permite obtener información con mayor resolución de las muestras estudiadas. Finalmente, hay que señalar que esta radiación puede ser polarizada tanto de forma lineal como como circular [140], [141].

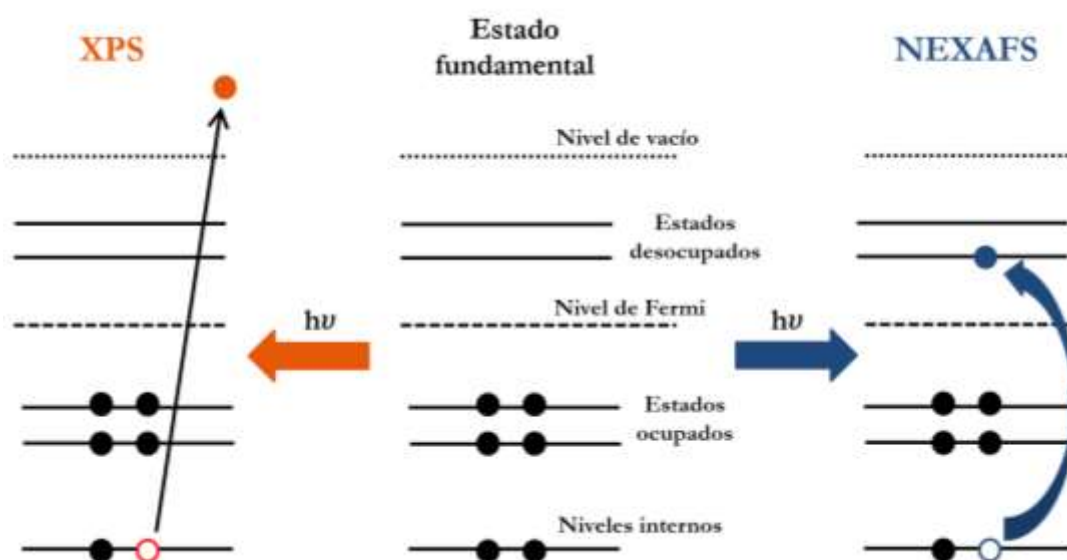


Figura II.6. Representación esquemática de los procesos de excitación electrónicos. La muestra en estado fundamental es irradiada originando un fotoelectrón por encima del nivel de vacío (XPS) o dando lugar a una transición a un nivel en un estado desocupado (NEXAFS). Estos procesos generan distinto tipo de espectros que son característicos de cada molécula.

En esta tesis se han realizado, en instalaciones de radiación sincrotrón, las técnicas de XPS y de NEXAFS. Los espectros obtenidos en las diferentes medidas nos proporcionan los datos asociados con las propiedades químicas y la estructura electrónica de las moléculas p-AP en las distintas superficies. En dichas técnicas la muestra en su estado fundamental es irradiada por un haz monocromático el cual, dependiendo de su energía incidente, origina fotoelectrones desde un nivel interno por encima del nivel de vacío (XPS) o la transición de un electrón interno, a un estado desocupado (NEXAFS), ver Figura II.6.

II.3.4.1. Espectroscopia de absorción de rayos X (NEXAFS)

Para caracterizar la estructura electrónica de los estados desocupados de las moléculas p-AP adsorbidas sobre las distintas superficies se realizaron medidas utilizando la técnica de espectroscopía de absorción de rayos X (también conocida como XANES “*X-ray Absorption Near Edge Structure*” de sus siglas en inglés). Esta técnica permite obtener información no sólo de la estructura electrónica de los estados desocupados sino también del ángulo de inclinación de las moléculas orgánicas adsorbidas sobre la superficie [143]–[145].

La espectroscopía NEXAFS se basa en el proceso de fotoabsorción de un electrón de la capa interna de un átomo generando una transición a un nivel energético superior desocupado (ver Figura II.6). En el desarrollo del proceso la muestra bajo estudio se irradia con un haz de fotones monocromáticos y linealmente polarizados (Figura II.7, 1). Para realizar un espectro, se varía la energía del haz de forma gradual en las regiones energéticas próximas al umbral de absorción propio del elemento químico bajo estudio, en nuestro caso localizadas en la región de los rayos X blandos. Cuando la energía del fotón incidente coincide con la energía necesaria para excitar un electrón de una capa interna a un estado molecular desocupado, LUMO, se produce la transición electrónica correspondiente (Figura II.7, 2) y como consecuencia un aumento de la absorción de la radiación. En este proceso, se crea un hueco en la capa interna que rápidamente se ocupa con otro electrón que decae. Esta ocupación del hueco interno produce a su vez la emisión de un fotón fluorescente y un electrón Auger (Figura II.7, 3). El conjunto de los fotones/electrones emitidos origina el espectro de absorción NEXAFS (Figura II.7, 4), que permite obtener información sobre los orbitales moleculares desocupados. Por tanto, los espectros que se obtienen mediante NEXAFS reflejan la estructura electrónica de las moléculas adsorbidas sobre la superficie a partir de la densidad de estados electrónicos desocupados, presentando una gran sensibilidad química.

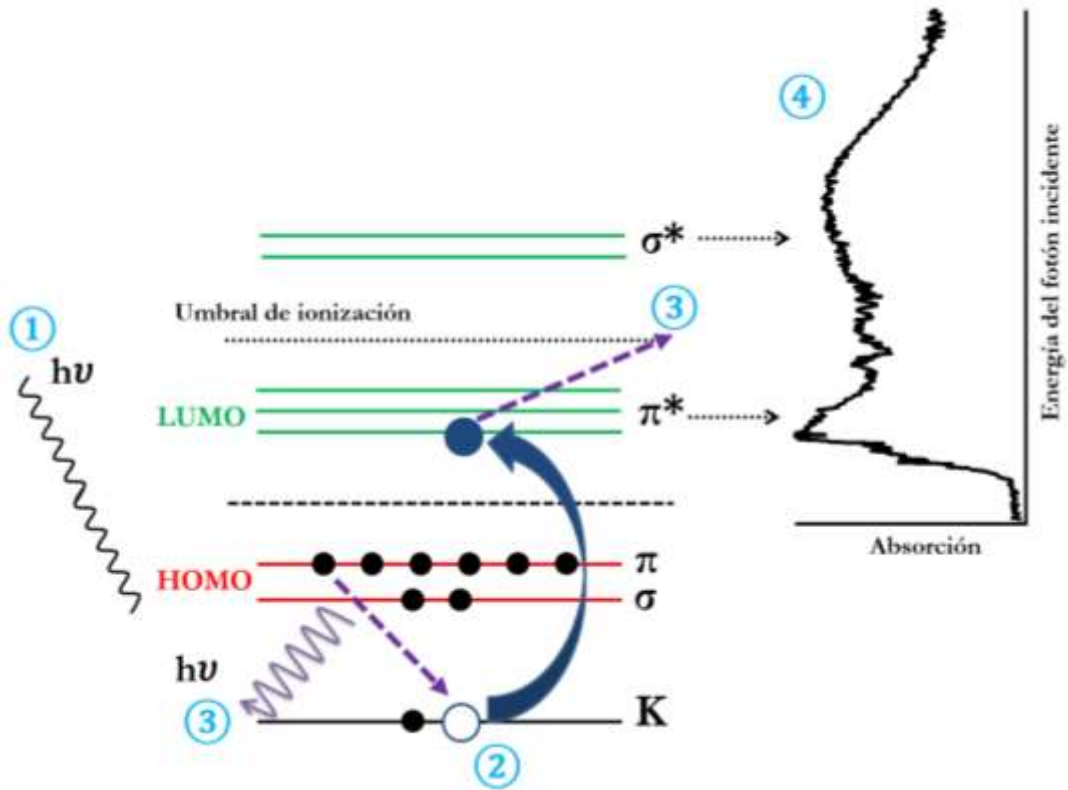


Figura II.7. Representación esquemática del proceso NEXAFS: 1. La muestra es irradiada con un haz de fotones monocromáticos linealmente polarizados. 2. Se produce una transición de un electrón de la capa interna (K en este caso) a los orbitales LUMO. 3. La transición genera un hueco que es ocupado por otro electrón generando dos procesos físicos: un fotón fluorescente o un electrón Auger. 4. La emisión de los fotones/electrones Auger genera el espectro de absorción que refleja la intensidad de absorción a cada energía de fotón incidente.

El proceso de fotoabsorción de un electrón desde un estado inicial a un estado final puede describirse analíticamente utilizando la aproximación dipolar según la regla de oro de Fermi. De esta manera, la intensidad de cada transición puede escribirse como [146]:

$$I \propto |\langle f | \vec{E} \vec{p} | i \rangle|^2 = A \cos^2 \alpha \quad (\text{ec. II.1})$$

Donde \vec{E} es el vector campo eléctrico, \vec{p} es el operador dipolar, $|i\rangle$ es el estado inicial y $|f\rangle$ es el estado final de la transición, A describe la sección eficaz de absorción de rayos X y α es el ángulo entre el vector de campo eléctrico \vec{E} y la dirección del orbital del estado final.

De esta expresión se demuestra que la intensidad de la resonancia es mayor cuando el vector de campo eléctrico del fotón incidente, \vec{E} , se encuentra orientado en la dirección del orbital molecular y que dicha intensidad, por tanto, es nula cuando el vector de campo eléctrico forma un ángulo de 90° , es decir, perpendicular con respecto a la orientación del orbital molecular. Por consiguiente, las intensidades de las transiciones dependen de las orientaciones relativas de \vec{E} con respecto a los orbitales de la molécula. Esto demuestra la capacidad de esta técnica para calcular el ángulo de inclinación y orientación de las moléculas adsorbidas sobre la superficie conociendo la orientación espacial de los orbitales para cada enlace (ver Figura II.8).

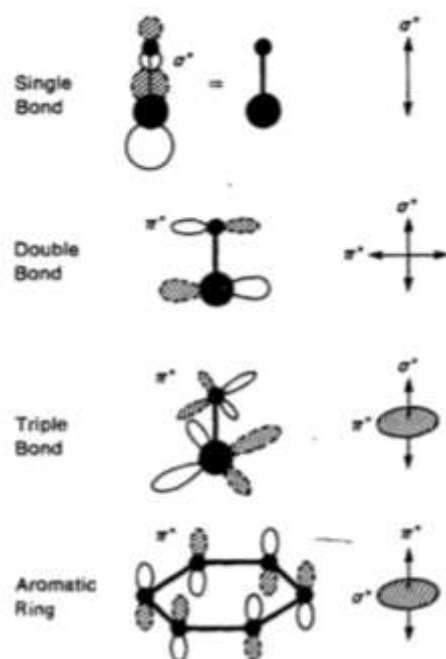


Figura II.8. Representación esquemática de la orientación espacial de los orbitales π^* y σ^* . Direcciones de los orbitales para moléculas que contengan: un anillo aromático, enlaces triples, dobles y/o simples. Esta representación esta obtenida de la referencia [19].

En esta tesis, con objeto de estudiar las propiedades electrónicas de las muestras de p-AP/Cu(110), p-AP/Cu(111) y p-AP/Pt(111) se han medido los umbrales de absorción del nivel K de los elementos químicos de interés en nuestra investigación, C, N y O. Una vez medidos los espectros de absorción se lleva a cabo una calibración de la energía del fotón incidente mediante un espectro de referencia con las características espectrales de cada elemento. En segundo lugar, se normalizan los espectros obtenidos con respecto a los de la muestra limpia, corrigiendo las variaciones de la corriente del haz de electrones en el anillo

de almacenamiento y la disminución del flujo de fotones debido a la contaminación de carbono del monocromador. La superficie limpia se midió en las mismas condiciones que las muestras con p-AP.

Para determinar la inclinación de las moléculas p-AP en las distintas superficies se realiza un estudio del dicroísmo de los espectros de absorción basado en la dependencia que tiene la orientación de los orbitales moleculares en función de la dirección del vector de campo eléctrico de los fotones incidentes (ver ec. II.1). Para este estudio se analiza el comportamiento de absorción del orbital p_z del anillo de benceno de las moléculas p-AP para dos configuraciones: una a 90° (cuando el vector de campo eléctrico es perpendicular al plano de la superficie) y otra a unos 6° (cuando el vector de campo eléctrico es casi paralelo al plano de la superficie) que las denominaremos polarización p y s, respectivamente. La elección del orbital p_z se debe por un lado a su carácter direccional y, por otro, a que dicho orbital es perpendicular al plano del anillo de benceno debido a su hibridación sp^2 . Por estas razones, el resultado obtenido del ángulo de dicho orbital con respecto a la polarización nos va a indicar la orientación angular del plano del anillo de benceno y, como consecuencia, la inclinación de las moléculas en la superficie.

Para el cálculo cuantitativo del ángulo de la molécula con respecto las superficies se aplican las ecuaciones desarrolladas por Stöhr, según la simetría superficial, binaria (110) o ternaria (111) [146].

Para el caso de una simetría binaria, como el plano superficial (110), el ángulo promedio de una molécula orgánica y la superficie (γ) se puede escribir como:

$$\tan^2 \gamma \propto \frac{I_{s-pol}}{I_{p-pol}} \quad (\text{ec. II.2})$$

Donde I_{s-pol} e I_{p-pol} son las intensidades de los picos NEXAFS para polarización s y p, respectivamente.

Para el caso de una simetría ternaria, como el plano superficial (111), el ángulo promedio de una molécula orgánica y la superficie (γ) se puede escribir como:

$$\gamma(R) = \sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{2 \cos^2 \alpha}{R + 3 \cos^2 \alpha - 1}} \right) \quad (\text{ec. II.3})$$

Donde R es la relación entre las intensidades NEXAFS para polarización p y s, y α es el ángulo entre el vector de campo eléctrico \vec{E} y la dirección del orbital del estado final.

Un ejemplo, obtenido en la tesis, de un espectro de absorción del nivel K del carbono correspondiente al sistema p-AP adsorbido sobre Pt(111) para dos temperaturas, 25 °C y 250 °C y para configuraciones, polarización p (color azul) y s (color naranja), se muestra en la Figura II.9.

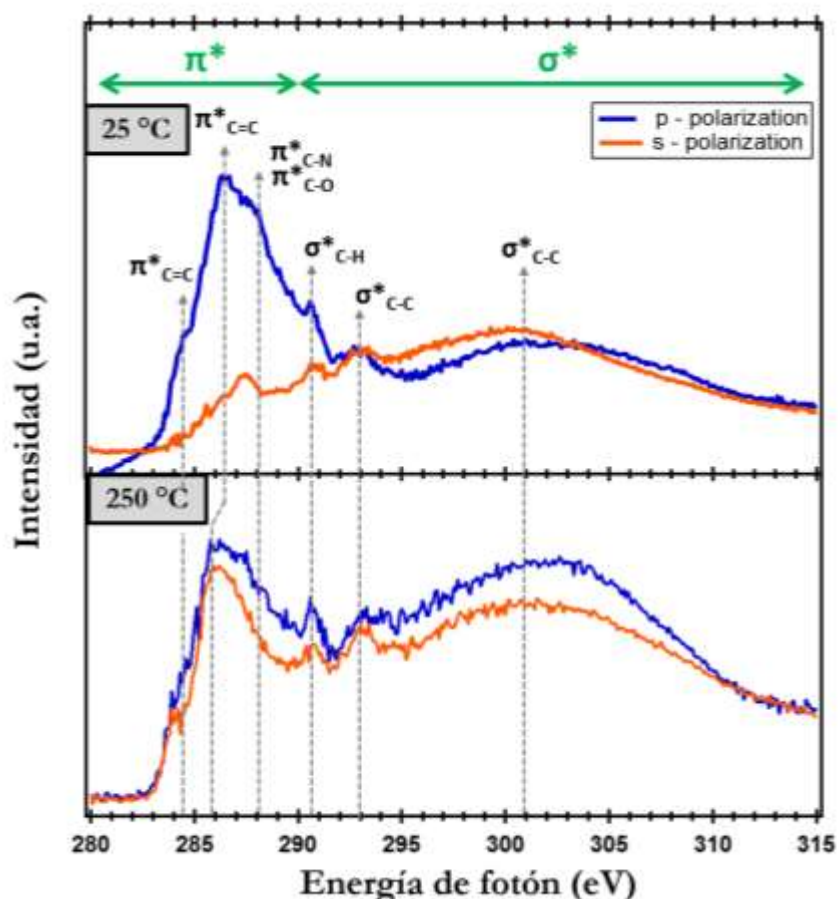


Figura II.9. Espectro de absorción del nivel K del C de una muestra de p-AP/Pt(111) a 25 y 250 °C: Los espectros de color azul representan la señal obtenida para la configuración p y los de color naranja representan la configuración s.

Los espectros NEXAFS medidos representan la intensidad de las señales de los electrones Auger emitidos en función de la energía del fotón incidente. En este caso, para el nivel K del carbono, el umbral de absorción está situado a una energía alrededor de 284 eV por lo que el espectro NEXAFS se ha medido entre 275 y 320 eV. En dicho espectro se observan dos zonas que dependen de la simetría de los orbitales moleculares desocupados involucrados en la transición electrónica: π^* y σ^* . La zona de simetría π^* aparece a menor energía que la de simetría σ^* ya que los niveles energéticos desocupados de los orbitales moleculares con

simetría π^* tienen menor energía que los de simetría σ^* , estos últimos muchas veces se localizan más allá del nivel de vacío, (ver Figura II.9). En la zona π^* se muestran las transiciones $1s \rightarrow \pi^*$ que se generan en moléculas con enlaces π , es decir, sistemas con enlaces dobles o triples o sistemas aromáticos. Mientras que la zona σ^* muestra las transiciones $1s \rightarrow \sigma^*$ se generan en moléculas con enlaces simples (ver Figura II.8). Las asignaciones de las transiciones en esta tesis se han realizado a través de datos bibliográficos.

Por otra parte, es posible estudiar la inclinación de las moléculas p-AP sobre la superficie a través del orbital p_z , señal en torno a 285,5 eV e indicada como $\pi^*_{C=C}$ en la Figura II.9. En el espectro a 25 °C se observa una gran dependencia en la señal de absorción del orbital p_z para cada polarización. La absorción es máxima para la configuración de polarización p, y prácticamente nula para la polarización s, indicando que el orbital p_z está orientado perpendicular a la superficie. Por tanto, este comportamiento sugiere que el plano del anillo de benceno se encuentra paralelo a la superficie. En el caso del espectro de absorción a 250 °C el comportamiento del orbital p_z para ambas polarizaciones es prácticamente igual. Este resultado sugiere que el plano del anillo de benceno está inclinado, unos 45°, con respecto al plano de la superficie.

II.3.4.2. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Para caracterizar la estructura química de las moléculas p-AP adsorbidas sobre las distintas superficies se realizaron medidas de espectroscopía de XPS. Esta técnica permite obtener información química tanto cualitativa como cuantitativa de los elementos químicos presentes sobre la superficie, excepto H y He [125], [147].

La técnica XPS se fundamenta en el efecto fotoeléctrico, el cual se basa en la emisión de electrones en un material como consecuencia de una radiación electromagnética. Einstein recibió el premio Nobel de Física en 1921 debido a este descubrimiento [148].

El proceso de emisión de fotoelectrones o fotoemisión consiste en la irradiación de la muestra mediante un haz de fotones suficientemente energéticos, de tal manera que son absorbidos por electrones internos de los átomos y como consecuencia son excitados por encima del nivel de vacío (ver Figura II.10). Los electrones emitidos se detectan en el analizador con una energía cinética, E_c , que viene dada por la relación:

$$E_c = h\nu - E_e - \phi \quad (\text{ec. II.4})$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_e es la energía de ligadura del electrón en el átomo y ϕ es la función de trabajo del sistema muestra-analizador.

Por tanto, el espectro de fotoemisión refleja el número de fotoelectrones emitidos en función de la energía de ligadura, que está relacionada con la energía cinética que se mide en el detector mediante la ec. II.4.

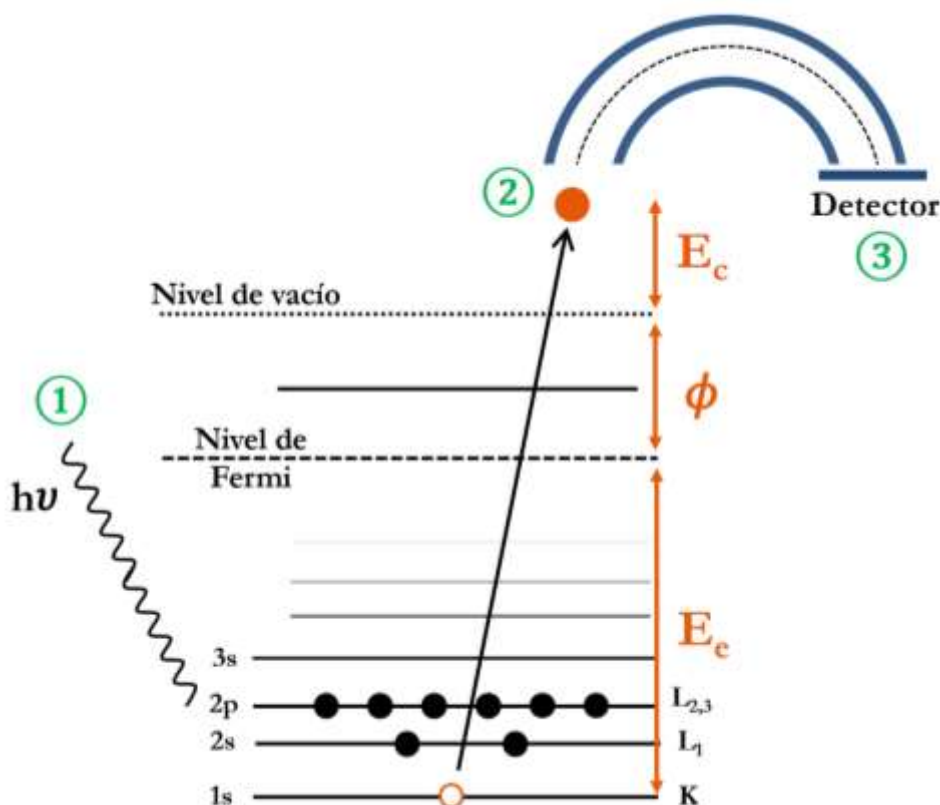


Figura II.10. Representación esquemática de proceso XPS: 1. La muestra es irradiada con un haz de fotones. 2. Se produce la fotoabsorción de un electrón del nivel 1s originando su emisión por encima de nivel de vacío. 3. Los fotoelectrones emitidos como consecuencia de este proceso, se colectan en el analizador semiesférico y al llegar al detector originan el espectro de fotoemisión correspondiente al elemento en estudio.

En esta tesis, con objeto de estudiar las transformaciones químicas que experimentan las moléculas p-AP en las distintas superficies, Cu(110), Cu(111) y Pt(111), se han tomado los espectros de fotoemisión XPS de los elementos químicos presentes en las muestras en estudio, C 1s, N 1s, O 1s, Cu 3p y Pt 4f, en función de la temperatura. Las energías de ligadura de las señales de fotoemisión medidas de cada elemento han sido calibradas con respecto al nivel Cu 3p ($3p_{3/2} = 75,1$ eV) para las muestras sobre las superficies de cobre y con respecto al nivel de Fermi en los experimentos sobre la superficie de platino.

El análisis cualitativo de los espectros de fotoemisión consiste en la asignación de las señales obtenidas a un estado químico. Esto se debe a que la energía de ligadura a la que observamos las emisiones en los espectros de fotoemisión medidos, depende del elemento químico que se analiza y de su entorno local. Por tanto, las señales de fotoemisión son características de especies químicas definidas, es decir son específicas de un enlace químico, y las energías en las que aparecen son conocidas y se encuentran en la literatura permitiendo la asignación de cada señal. En el caso de XPS con radiación sincrotrón, para llevar a cabo el análisis cualitativo se toman los espectros utilizando energías de fotón incidente correspondientes a la máxima sección eficaz de absorción para cada elemento químico.

El análisis cuantitativo consiste en el estudio de las intensidades de las señales de fotoemisión obtenidas. Este estudio nos permite conocer las proporciones en las que se encuentra cada elemento químico en la superficie de la muestra. Dicho análisis se realiza a partir de la relación de las distintas intensidades de las señales obtenidas en el espectro de fotoemisión utilizando la ecuación:

$$I_t = N_i \phi \sigma_i \lambda_i K \quad (\text{ec. II.5})$$

Donde I_t es la intensidad de la señal de fotoemisión para un elemento “i”, N_i es la densidad de átomos del elemento “i” bajo estudio en la superficie, ϕ es el flujo de fotones incidentes, σ_i es la sección eficaz de fotoionización del elemento “i”, λ_i es el camino libre medio de los fotoelectrones del elemento “i” y K es un factor que engloba los diferentes componentes relacionados con la detección de la señal (transmisión del analizador para cada energía, geometría, etc.) que se asume constante durante el experimento.

Cabe notar que el flujo de fotones cuando se trabaja en una instalación sincrotrón cambia de espectro a espectro y un valor para normalizarlos es la medida de la corriente a tierra de una rejilla. La sección eficaz está tabulada para cada energía de fotón. Para llevar a cabo el análisis cuantitativo se hacen cocientes de intensidades de la ec. II.5, que nos permiten eliminar el parámetro K y obtener de esos cocientes la densidad atómica, o número de átomos de una molécula, es decir, su estequiometría.

Un ejemplo de un espectro de fotoemisión obtenido de la región del C 1s de una muestra de p-AP/Cu(111), se muestra en la Figura II.11. El espectro refleja, el número de fotoelectrones emitidos, la intensidad, en función de la energía de ligadura. El espectro muestra dos señales de fotoemisión correspondientes con los dos tipos de carbono de la molécula p-AP: los carbonos sp^2 del anillo de benceno (señalado como Ph en la Figura II.11)

y los carbonos unidos a los heteroátomos, C-X (X = OH y NH₂) a energías de ligadura de 284,7 y 286 eV respectivamente. Las energías de ligadura se obtienen del ajuste de las señales teniendo en cuenta una forma tipo curva lorenziana/Voigt. Para eliminar el fondo de emisiones secundarias se usa un ajuste tipo Shirley. El valor típico usado en los ajustes de las señales de fotoemisión para la parte lorenziana es entre 0,2 y 0,35 dependiendo del elemento. De este espectro, se puede deducir que el área del pico Ph (azul en la figura) es el doble de la del pico Ph-NH₂, Ph-OH (verde en la figura), como corresponde al cociente entre el número de átomos de carbono enlazados a los grupos funcionales y saturados con hidrógeno por molécula (2:4).

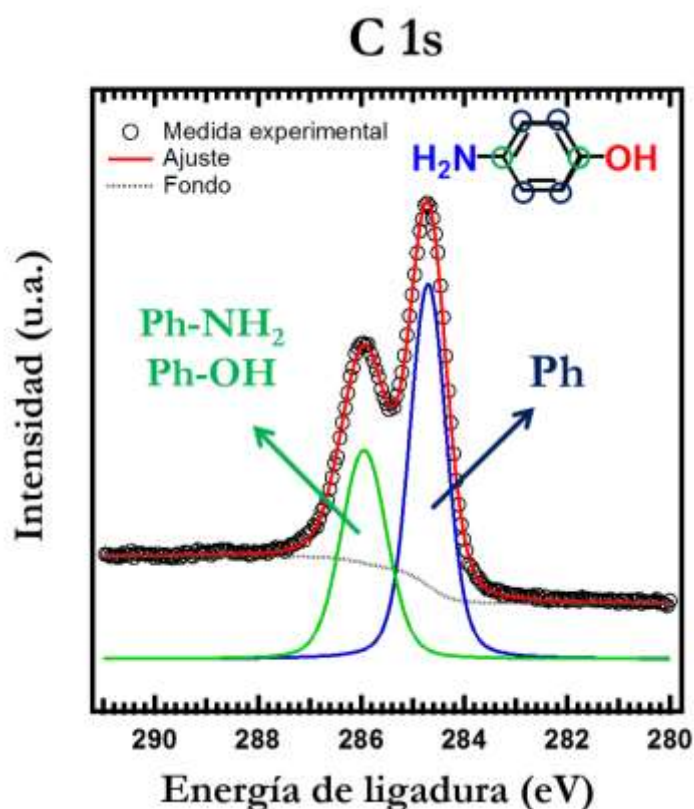


Figura II.11. Espectro de fotoemisión de la región del C 1s de una muestra de p-AP/Cu(111) a 25. La señal obtenida presenta dos contribuciones, Ph, color azul, correspondiente a los átomos de carbono del anillo de benceno y Ph-NH₂ y Ph-OH, color verde, correspondiente a los átomos de carbono del anillo de benceno unidos a los grupos funcionales en posiciones para de la molécula p-AP. En la parte superior derecha se muestra la estructura química del p-AP.

II.3.5. Microscopías de campo cercano (SPM)

Las microscopías de barrido por sonda o microscopías de campo cercano permiten estudiar las propiedades locales superficiales de los materiales con una resolución desde la escala micrométrica a la atómica [130]–[132]. Estas microscopías nacen con la invención del microscopio de efecto túnel, STM, por G. Binnig y H. Rohrer quienes por ello fueron galardonados con el premio Nobel de Física en 1986 [133]. Este microscopio abrió las puertas a nuevas y poderosas herramientas para el análisis de superficies al ser capaces de resolver interrogantes físicos y químicos complejos como la reconstrucción de ciertas superficies, como la del silicio [149]. Además dio lugar a la aparición de nuevos microscopios tales como el AFM (“*Atomic Force Microscope*”), KPM (“*Kelvin Probe Microscopy*”) o MFM (“*Magnetic Force Microscopy*”) que permiten estudiar propiedades locales específicas como son el potencial superficial, relacionado con la función de trabajo, o las fuerzas magnéticas, entre otras.

El funcionamiento de estos microscopios se basa en el estudio de la interacción de una sonda/punta afilada que se desplaza sobre la superficie de una muestra. Durante el desplazamiento la interacción punta-muestra se regula con un sistema de retroalimentación electrónico que mantiene la distancia o el valor de la interacción entre la punta y la muestra constante. El resultado del registro de las variaciones durante el escaneo, de la punta sobre la superficie, da lugar a las imágenes de las superficies en el espacio real. Para conseguir la resolución lateral y vertical del desplazamiento de la punta con respecto a la muestra se requiere de un gran control en sus movimientos que garanticen desplazamientos precisos y con intervalos más pequeños que las distancias interatómicas. Esto se consigue con un sistema de tubos cerámicos piezoeléctricos que sujetan la punta y permiten su movimiento en las tres direcciones de desplazamiento. Los materiales piezoeléctricos tienen la propiedad de cambiar su longitud al aplicar un voltaje determinado. Los valores típicos del movimiento de la punta vienen dados entonces por las constantes piezoeléctricas del material sobre el que se encuentra y son típicamente del orden de 1 \AA/V . Por lo tanto, estas microscopías son técnicas altamente locales capaces de obtener una precisión de picómetros tanto vertical como lateralmente. Además, como ya se detallará más adelante, otro factor muy importante para la resolución de las imágenes es el tamaño y geometría de la punta con la que se mide.

En esta tesis se utilizan medidas de microscopía STM combinadas con microscopios STM/nc-AFM. En el caso del STM se mide la interacción entre la punta y la muestra a través del fenómeno de efecto túnel descrito por la mecánica cuántica que nos permite analizar la

topografía y los estados electrónicos de las muestras, mientras que en el AFM se miden las fuerzas de repulsión/atracción originando las imágenes topográficas de la superficie y obteniendo información topográfica de gran resolución.

II.3.5.1. Microscopía de efecto túnel (STM)

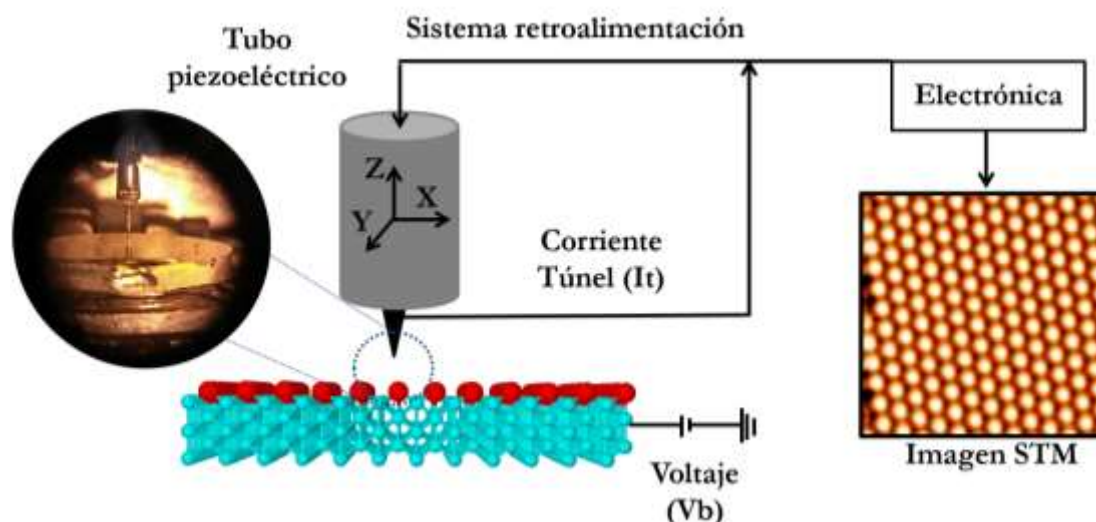


Figura II.12. Representación esquemática del funcionamiento del microscopio STM:

La punta se desplaza sobre la superficie mediante un tubo piezoeléctrico registrando la corriente túnel en cada posición. Las señales túnel obtenidas originan una imagen STM. La imagen ($3 \times 3 \text{ nm}^2$) STM con resolución atómica corresponde a una muestra de grafito limpia en la cual se observa la simetría hexagonal de la superficie.

Para caracterizar a escala molecular las moléculas p-AP adsorbidas sobre las distintas superficies se realizaron medidas de STM.

El microscopio STM, permite obtener información de la densidad de estados local (LDOS, “*local density of states*” de sus siglas en inglés) y se fundamenta en el fenómeno cuántico de efecto túnel [150]–[155]. A diferencia de la mecánica clásica, la mecánica cuántica describe una probabilidad no nula de que las partículas con una naturaleza dual, como los electrones, puedan penetrar una barrera de potencial sin aplicar ninguna energía. Esto se debe a que el decaimiento de las funciones de onda de la punta y la muestra, solapan antes de entrar en contacto y por lo tanto generan una probabilidad no nula de que el electrón se desplace de un lado al otro a través del vacío. El principio de funcionamiento del microscopio STM se basa en un sistema formado por dos electrodos, una punta metálica (sonda) y una superficie

conductora, que al acercarse ambos a una distancia aproximadamente menor que 1 nm y a un determinado voltaje, generan una corriente electrónica como consecuencia del fenómeno de efecto túnel (ver Figura II.12). Las imágenes STM se originan de la medida de la corriente túnel generada en cada punto de la muestra, mientras se varían las posiciones en la superficie en las direcciones x e y . Las corrientes túnel típicas son del orden de nanoamperios o inferiores.

El registro de las imágenes a través de la corriente túnel entre la punta y la muestra para un voltaje determinado (V_b) se puede realizar mediante dos modos de operación:

- *Modo de altura constante*: la punta se desplaza por el plano superficial xy manteniendo la distancia entre ella misma y la superficie constante (z) y registrando las variaciones de la corriente túnel (I_t) en cada punto de su barrido sobre la muestra. En este modo de operación el sistema de retroalimentación electrónico debe estar abierto, no se necesita ninguna regulación de la distancia punta-muestra. A pesar de que este modo es más rápido que el de corriente constante, que se explicará a continuación, este modo se limita a superficies planas y no rugosas.

- *Modo de corriente constante*: la punta se desplaza por el plano superficial xy manteniendo la corriente túnel (I_t) constante registrando el movimiento vertical del material piezoeléctrico, es decir, las variaciones de la distancia punta-muestra (z), en cada punto de la muestra. En este modo el sistema de retroalimentación debe estar cerrado ya que se requiere para regular el valor de I_t . Esta modalidad evita choques de la punta y es el que principalmente se ha usado en esta tesis.

La aproximación teórica para comprender el comportamiento del proceso túnel de un microscopio STM fue desarrollado por Tersoff-Hamman en 1985 [156] basándose en la teoría de perturbaciones de Bardeen's descrita en 1962. La expresión para la corriente túnel de electrones, I_t , puede describirse de forma analítica mediante una forma muy simplificada como:

$$I_t \propto V_b \rho_s(E_F, V_b) e^{-B \sqrt{\phi} z} \quad (\text{ec. II.6})$$

Donde V_b es el voltaje aplicado entre la punta y la muestra, ρ_s es la densidad de estados de la muestra integrada desde el nivel de Fermi hasta el valor del voltaje aplicado, B es una constante, ϕ es la función de trabajo de la muestra y z es la distancia entre la punta y la muestra.

A pesar de ser una simplificación del comportamiento de la corriente túnel, la ec. II.6 muestra los parámetros y relaciones necesarias para la interpretación de las imágenes STM. De dicha ecuación se deduce que:

- La corriente túnel es directamente proporcional al voltaje aplicado entre la punta y la muestra. El aumento del voltaje implica una mayor participación del número de estados electrónicos disponibles lo que genera un aumento de la corriente túnel.
- La corriente túnel es directamente proporcional a la densidad de estados de la muestra. Por lo tanto, ésta es una técnica que tiene la capacidad de obtener información sobre las propiedades electrónicas locales.
- La corriente túnel depende exponencialmente de la distancia entre la punta y la muestra, siendo máxima cuando se encuentran en contacto. Esta dependencia permite tener una gran sensibilidad en z , puesto que una pequeña variación de la distancia resulta en un gran cambio en la corriente y por lo tanto esta ecuación demuestra la gran resolución vertical.

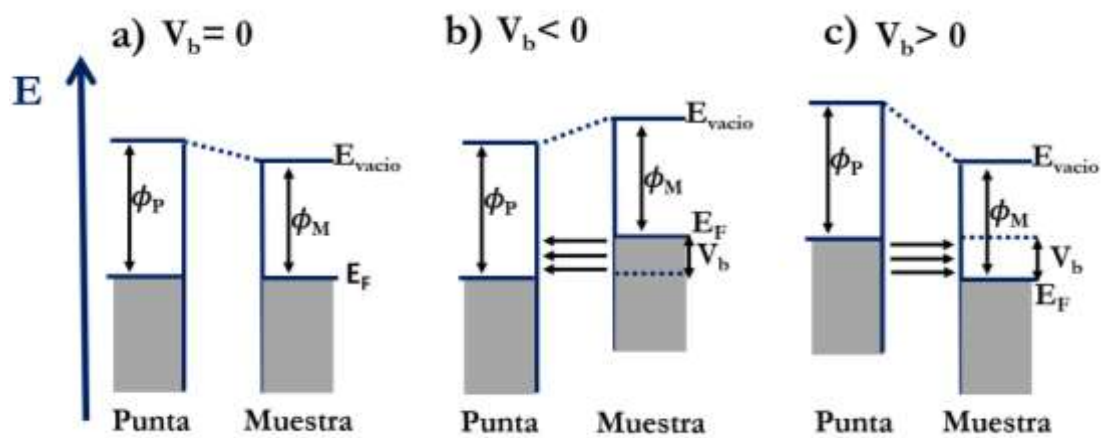


Figura II.13. Diagramas de energía de una punta STM y una muestra. La densidad de estados de la punta se considera constante, E_F es el nivel de Fermi y V_b es el voltaje aplicado entre la punta y la muestra. a) Equilibrio energético sin voltaje aplicado. b) Voltaje aplicado negativo. Corriente túnel va de la muestra a la punta. c) Voltaje aplicado positivo. Corriente túnel va de la punta a la muestra.

Por tanto, se puede establecer que en realidad las imágenes topográficas de STM no solo muestran la morfología de la superficie, sino que son una convolución de la topografía de la muestra con la densidad de estados electrónicos. La densidad electrónica se concentra

principalmente alrededor de las posiciones atómicas y por tanto este microscopio nos permite observar los átomos [132].

Por un lado, el voltaje aplicado va a definir la dirección y el flujo de la corriente túnel. Todos los sistemas en esta tesis están referenciados a la aplicación del voltaje en la muestra. Esto significa que para $V_b < 0$ la imagen de STM muestra la distribución espacial de los estados electrónicos ocupados de la muestra entre E_F y $E_F - V_b$, mientras que para $V_b > 0$ la imagen STM muestra la distribución espacial de los estados electrónicos desocupados entre E_F y $E_F + V_b$ (ver Figura II.13).

Por otro lado, la corriente túnel tiene una fuerte dependencia con la densidad de estados electrónicos locales por lo que esta técnica nos permite caracterizar la estructura electrónica local, en nuestro caso, de las moléculas p-AP sobre la superficie y su densidad electrónica espacial. Se puede demostrar, a través de la ec. II.7, que la conductancia túnel, es decir, la derivada de I_t respecto a V en función del voltaje aplicado entre la punta y la muestra, representa la densidad de estados locales del material:

$$\left| \frac{dI_t}{dV} \right|_{V=V_b} \propto \rho_s(eV_b) \quad (\text{ec. II.7})$$

Así mismo, a través del STM se pueden llevar a cabo medidas espectroscópicas denominadas STS (*“scanning tunneling spectroscopy”* de sus siglas en inglés) las cuales se basan en el registro de las variaciones de corriente túnel en función de la variación del voltaje aplicado en un punto local de la superficie de la muestra, tal y como se indica en la ec. II.7. Estas medidas se realizan en el modo altura constante. Como resultado se obtiene una curva espectroscópica I-V tradicional. Para obtener las curvas dI/dV en función de V_b , que representa la densidad de estados electrónicos, puede realizarse numéricamente a través de la derivada de las curvas I-V. Sin embargo, como el valor de las corrientes túnel medidas son del orden de nanoamperios o inferiores, las conexiones electrónicas o fluctuaciones térmicas producen unas interferencias (ruido) que ocultan la señal túnel y por lo tanto no permite este análisis numérico. Este problema se resuelve mediante el uso de la técnica de amplificación lock-in durante las medidas. La técnica de amplificación lock-in se basa en añadir una modulación sinusoidal a la señal V_b con una amplitud y frecuencia determinada. La corriente túnel resultante de la señal V_b modulada responde con una oscilación a esa misma frecuencia. El lock-in compara la señal de la corriente túnel modulada con la modulación sinusoidal añadida inicialmente (referencia), lo que permite obtener una relación señal-ruido alta y el primer orden del análisis de Fourier de la señal resultante se corresponde directamente con

el valor de dI/dV . El segundo orden de la serie de Fourier se corresponde con el término d^2I/dV^2 , que da información sobre los electrones inelásticos, y su estudio permite obtener cierta información como las propiedades magnéticas de spin.

Otra particularidad de la espectroscopia STS es la capacidad de obtener una imagen de la distribución espacial de la densidad de estados electrónicos de la superficie para cada valor de V_b determinado. Estas medidas consisten en realizar para cada pixel de la imagen una curva $dI/dV - V_b$. Las imágenes resultantes se denominan mapas dI/dV y permiten relacionar la topografía con la densidad de estados electrónicos con una alta resolución espacial. A diferencia de las imágenes de topografía de STM, los mapas dI/dV solo muestran los estados correspondientes al voltaje aplicado.

Finalmente, como ya se comentó anteriormente, el tamaño y la geometría de la punta en las medidas STM son cruciales tanto para la resolución de las imágenes como para las medidas de espectroscopia STS. La máxima resolución de las imágenes se obtiene cuando la punta acaba en un solo átomo. Sin embargo, en la práctica es difícil de conseguir a pesar de las distintas metodologías de preparación de puntas [157]. Una estrategia para superar este inconveniente es el control de la terminación de la punta SPM a través de su funcionalización. La funcionalización se realiza con átomos o moléculas inertes químicamente, para impedir alteraciones del sistema, como son H, CO, CH₄, Xe, Cl y más recientemente NO₂ [158]–[162]. La funcionalización se consigue haciendo uso de la capacidad de manipulación atómica del STM [155], [163]. La mejora en la resolución se puede atribuir a los cambios en el carácter de la punta, ya que su funcionalización conduce a una extensión de los orbitales híbridos (por ejemplo, sp, sp² o sp³) obteniendo estados altamente localizados de la punta en el eje Z [164], [165]. Los electrones localizados en un orbital producen un potencial repulsivo más fuerte que los electrones deslocalizados y como consecuencia aumenta la intensidad de la corriente túnel [166]. Sin embargo, esta densidad de estados no está asociada con la estructura molecular de forma directa. Este enfoque se refina con mayor precisión y control mediante la técnica de nc-AFM, donde las fuerzas de corto alcance pueden detectarse directamente, sin mezclar las señales mecánicas y eléctricas [167]. En esta tesis las imágenes de alta resolución se han llevado a cabo mediante un microscopio LT-STM/nc-AFM, cuyas características se explican a continuación.

II.3.5.2. Microscopio LT-STM/NC-AFM

El microscopio de fuerza atómica (AFM) fue desarrollado en 1986 por Binnig, uno de los inventores del STM, con objeto de solventar la cuestión de la necesidad de conductividad

de las muestras en el STM [168], [169]. El microscopio de AFM se basa en el registro de las fuerzas de atracción/repulsión según la distancia de interacción entre la punta y la muestra. Este fenómeno está descrito por la curva de potencial de Lennard-Jones (LJ) (Figura II.14) en la cual se muestra que dependiendo de la distancia entre dos átomos neutros actúan distintos tipos de fuerzas. Cuando se encuentran a gran distancia existe una fuerza de atracción entre ambos, fuerza de van der Waals o fuerza de dispersión. Sin embargo, a distancias cortas actúa una fuerza de repulsión como resultado del solapamiento de los orbitales electrónicos, conocida como la repulsión de Pauli. El registro de estas fuerzas entre la punta y la muestra origina las imágenes de topografía.

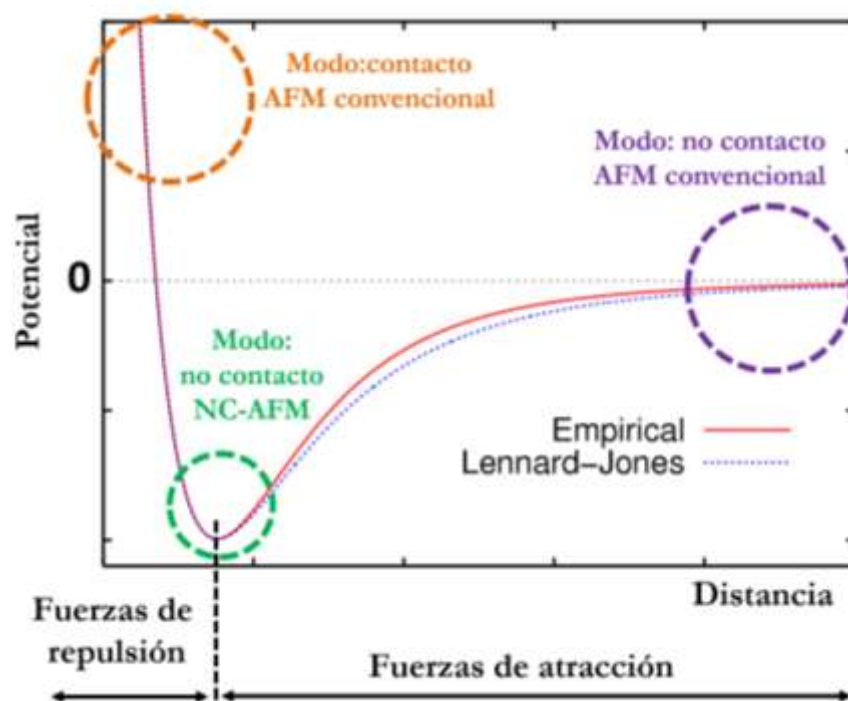


Figura II.14. Curva de potencial de Lennard-Jones (modificada de [168]). En la gráfica se muestran las distintas zonas de la curva en las que operan los distintos modos del AFM.

Según las fuerzas que se miden aparecen distintos modos de operación. Los modos de operación más comunes del AFM convencional son los modos de contacto, no contacto y el modo de contacto intermitente conocido como modo “tapping”. El desarrollo posterior de la técnica permitió lograr una verdadera resolución atómica, comparable a la del STM [170], [171]. Esta evolución llevó al nacimiento del microscopio híbrido LT-STM/nc-AFM [172], [173] que combina las capacidades únicas de ambos microscopios. Este microscopio permite obtener información de la densidad de estados moleculares y propiedades

estructurales tales como los órdenes de enlace [174] o la geometría de adsorción [175] de las moléculas orgánicas en las distintas superficies con resolución atómica. La resolución atómica del nc-AFM se logra a través de las fuerzas químicas de corto alcance siendo por tanto la repulsión de Pauli la fuente de dicha resolución atómica, mientras que las fuerzas de van der Waals y las fuerzas electrostáticas solo agregan un fondo atractivo difuso. Este microscopio híbrido utiliza una punta del microscopio STM que se coloca en un sensor de cuarzo. Actualmente existen dos tipos de sensores de cuarzo diferentes capaces de obtener resolución atómica: el "sensor de aguja" que se basa en un resonador extensional de longitud y el "sensor qPlus que se basa en un diapasón. Para lograr buenas medidas de cada señal, la corriente túnel se procesa en un circuito que está separado del nc-AFM [176]–[178].

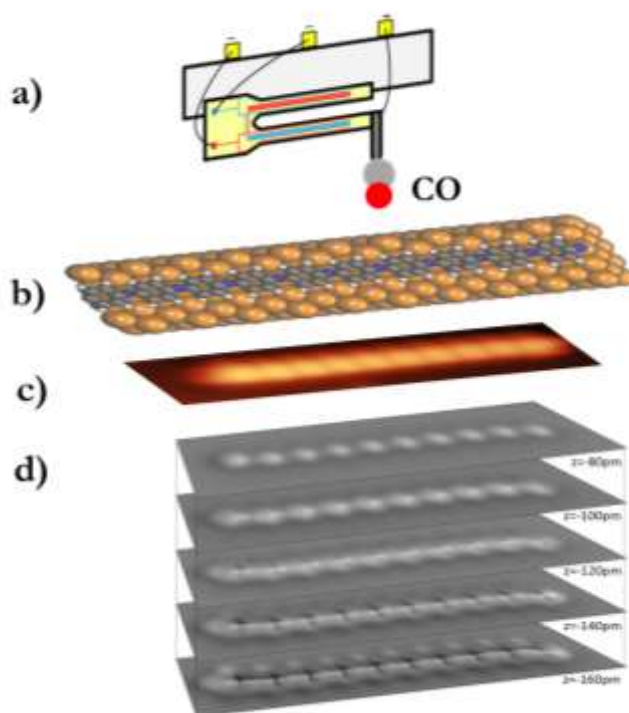


Figura II.15: Representación de un sistema STM/nc-AFM. a) Sensor qPlus con la punta funcionalizada con una molécula de CO. El círculo gris es el átomo de carbono y el de color rojo el átomo de oxígeno. b) Representación esquemática de la muestra de una cadena de polianilina sobre Pt(111). c) Imagen STM a corriente constante de la cadena. d) Imágenes de la cadena obtenidas mediante nc-AFM a medida que se aproxima la punta. En dichas imágenes aumentan las características intramoleculares a medida que se acerca la punta a la cadena cuando entra en el modo repulsión de Pauling.

Durante las medidas el sensor oscila a su frecuencia de resonancia, 100-400 KHz, y con amplitudes de 10 a 100 Å de modo que vibra cerca de la superficie de la muestra (a una

distancia comprendida entre 10 y 100 Å). Las fuerzas generadas entre la punta y la muestra producen un desplazamiento de la frecuencia de resonancia, Δf , que se extrae con la técnica de amplificación lock-in (phase-locked loop (PLL)), y que da lugar a la imagen de topografía. En la Figura II.15.c se observa como a medida que la punta se aproxima a la superficie, es decir se acerca al mínimo de la curva de LJ donde dominan las fuerzas de repulsión de Pauli, las imágenes topográficas muestran la resolución intramolecular.

Al igual que en el STM la geometría de la punta es crucial para la resolución de las imágenes en el modo nc-AFM. En esta tesis las medidas de alta resolución se realizaron a través de la funcionalización de la punta de STM con una molécula de monóxido de carbono (CO). Entre las distintas posibilidades de funcionalización de la punta, la molécula CO ha demostrado ser una de las más versátiles ya que debido a sus propiedades mecánicas y electrónicas puede usarse para resolver la configuración orbital y estructural de las moléculas orgánicas. La molécula CO adsorbida en el ápice de la punta está siempre orientada con el átomo de carbono unido a la punta del STM y el átomo de oxígeno semi-libre apuntando hacia afuera. Esta configuración orienta un orbital p del oxígeno a lo largo del eje z. Los orbitales p son direccionales y estrechos por lo que permite obtener imágenes de gran resolución (ver Figura II.15.a).

Para captar la molécula CO en la punta, es necesario tener el CO adsorbido sobre la superficie. Para ello se introduce CO(g) en el sistema evitando que la temperatura de la muestra supere los 14 K ya que entonces las moléculas de CO se desorberían de la superficie. Posteriormente, se lleva a cabo la funcionalización de la molécula CO adsorbida sobre la superficie mediante la manipulación de la punta de STM. Sin embargo, en ciertas superficies la interacción entre la molécula y la superficie es demasiado fuerte impidiendo la funcionalización de la punta. Para disminuir dicha interacción se evapora una pequeña capa de NaCl sobre la superficie de la muestra antes de introducir CO(g). El NaCl forma unas islas aislantes en las que se ha demostrado que la interacción con el CO es débil facilitando su captación con la punta de STM. La funcionalización se lleva a cabo midiendo una isla de NaCl con CO con un voltaje de ~ 10 mV y una corriente de túnel de ≥ 100 pA. La prueba del éxito de la funcionalización se refleja inmediatamente por el cambio de la resolución en la imagen. Un ejemplo de imágenes obtenidas mediante un microscopio STM/nc-AFM se muestra en la Figura II.16. Estas imágenes fueron tomadas sobre una muestra de Cu(110) sobre la que evaporamos p-AP a 250 °C. Se observa que en la superficie coexisten moléculas individuales (en las que apreciamos el anillo de carbono) y dímeros que se han formado, como se detallará en el capítulo IV.

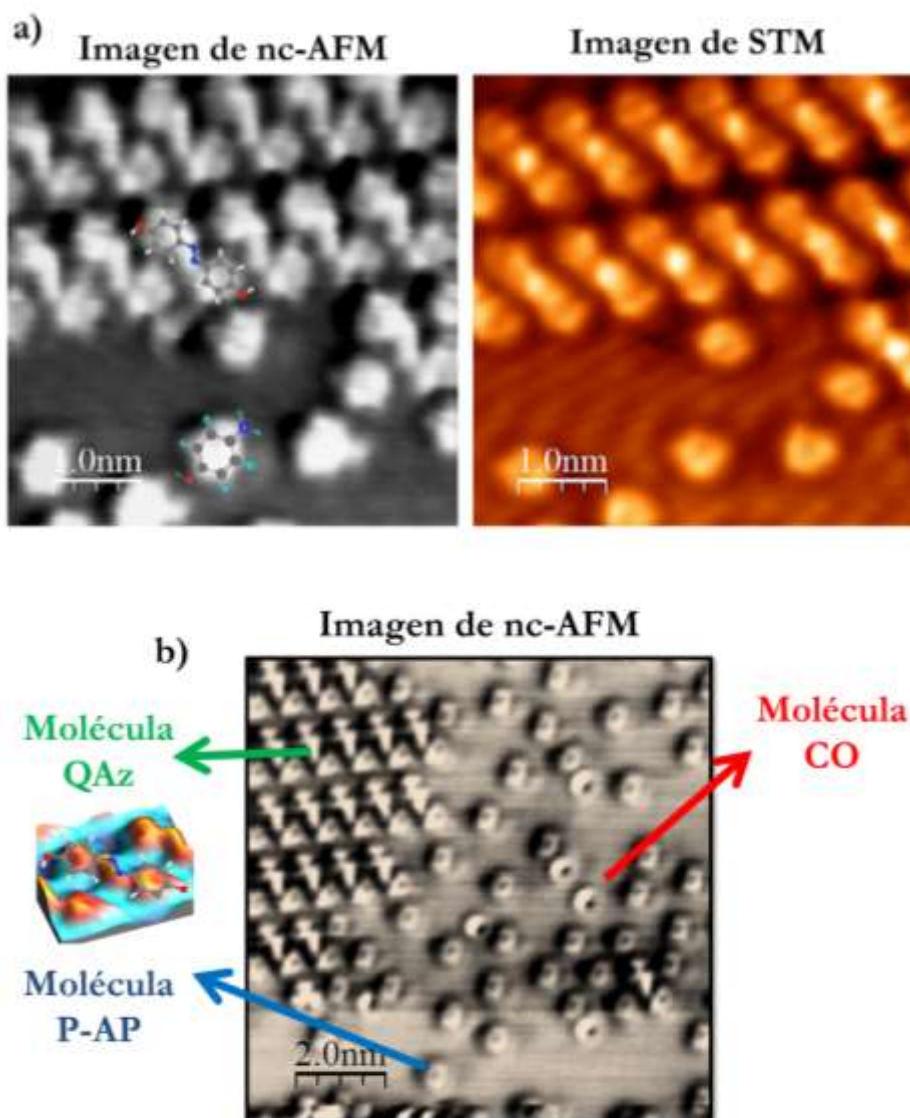


Figura II.16. Imágenes STM/nc-AFM de una muestra de p-AP/Cu(110) a 250 °C con la punta funcionalizada con una molécula CO. a) Imagen de nc-AFM y STM obtenidas simultáneamente. b) Imagen nc-AFM. La molécula de CO se ve como un círculo con un hueco en el interior (indicado por la flecha de color rojo). La molécula p-AP se distingue por la simetría hexagonal del anillo de benceno (indicada por la flecha de color azul). En la estructura señalada por la flecha de color verde se aprecia la molécula QAz formada por la dimerización de dos moléculas p-AP.

II.3.6. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

En esta tesis se han complementado los datos experimentales con cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Esta teoría fue desarrollada durante la década de

1960 principalmente por P. Hohenberg, L. Sham y W. Kohn [179]. Este último obtuvo el Premio Nobel de Química de 1998.

La teoría DFT propone un nuevo enfoque para resolver la ecuación de Schrödinger del sistema de muchos cuerpos, para calcular sus valores propios (energías) y sus funciones propias (funciones de onda). Este enfoque consiste en buscar la densidad electrónica global en vez de buscar las funciones de onda particulares.

El teorema de Hohenberg-Kohn establece que existe una relación uno a uno entre el estado fundamental y una densidad de electrones determinada con objeto de calcular la energía funcional [180]. Este teorema facilita los cálculos al reducir un problema de $3N$ variables, donde N es el número de electrones del sistema, a un problema donde tenemos una cantidad, la densidad electrónica, que depende solo de 3 variables.

Existen dos aproximaciones principales para realizar este cálculo que se diferencian en la elección de los cálculos matemáticos utilizados para describir la densidad electrónica. Por un lado, tenemos la descripción de los estados electrónicos al considerar una onda plana. Esta aproximación logra cálculos más precisos, pero consume más tiempo de cálculo. Por otro lado, podemos usar una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, “*Linear Combination of Atomic Orbitals*” de sus siglas en inglés). Estos cálculos consumen menos tiempo, lo que permite explorar celdas unitarias más grandes. Hay que señalar que el cálculo LCAO normalmente no incluye variables de spin.

Uno de los resultados más importantes que se obtiene con DFT son las simulaciones de las imágenes de STM experimentales. Esto se realiza a través de la aproximación de densidad local (LDA) y el formalismo de la función Keldysh-Green para calcular la corriente de túnel (J) con el con el paquete FIREBALL.

La ecuación que describe J tiene la forma:

$$J = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F+eV} T_r [T_{TS} \rho_{SS}(E) D_{SS}^R T_{ST} \rho_{TT}(E - eV) D_{TT}^A] dE \quad (\text{ec. II.8})$$

Donde T se refiere a la matriz de salto o “hopping”, ρ a la densidad electrónica y D a la probabilidad de dispersión múltiple; y los sufijos S y T se asignan a la muestra y la punta respectivamente.

En esta tesis, para llevar a cabo las simulaciones computacionales se ha utilizado de manera sinérgica una eficiente combinación de varios códigos basados en la teoría del funcional de la densidad, siendo los que más se han utilizado:

1. El código de ondas planas QUANTUM ESPRESSO [181], usado para la caracterización energética y de las propiedades electrónicas de los distintos sistemas en estudio.

2. El código de bases localizadas FIREBALL [182], [183] que se ha utilizado para la pre-optimización de estructuras y la simulación teórica Keldish-Green de imágenes STM [184].

Estos cálculos se han realizado dentro del grupo de investigación ESISNA por los doctores José Ignacio Martínez y Pedro de Andrés.

II.3.7. Método de trabajo

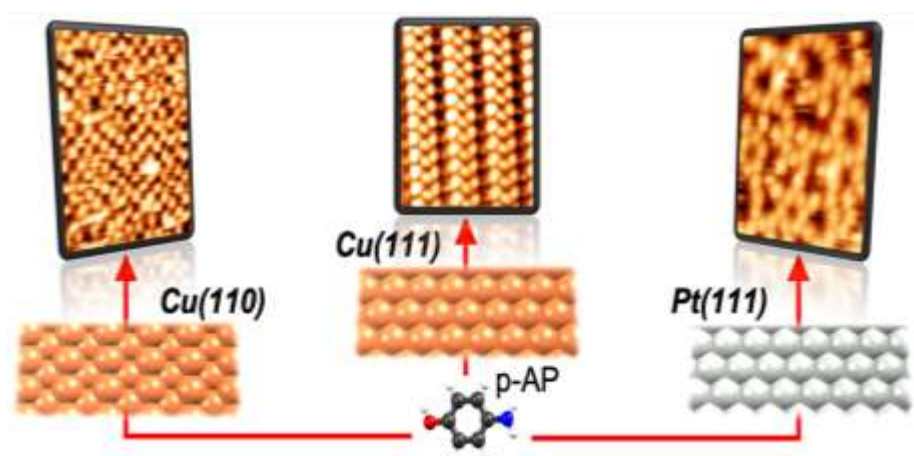
El estudio de la reactividad química de la molécula p-AP sobre las superficies de Cu(110), Cu(111) y Pt(111) ha precisado de un análisis, a escala molecular, del comportamiento físico-químico de las moléculas mediante la exploración de sus propiedades estructurales, químicas y electrónicas.

- i.* En primer lugar, se realizaron los experimentos iniciales en los laboratorios ESISNA donde se caracterizaron los sistemas mediante RT-STM (OMICRON con electrónica NANOTEC) y LEED (OMICRON modelo Spectaleed). Estos resultados preliminares nos han permitido obtener las primeras ideas/conjeturas del proceso, así como poder determinar los parámetros óptimos para la evaporación de las moléculas, los valores idóneos de la temperatura del sustrato en los distintos procesos superficies, los recubrimientos más apropiados, etc.
- ii.* Tras la evaluación de los primeros resultados, para obtener información con mayor control y resolución, se realizaron experimentos con microscopios LT-STM/nc-AFM en el grupo Nanosurf lab, liderado por el Prof. Pavel Jelinek, en el Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Praga (SPECS, LT UHV JT- AFM / SPM con un microscopio tipo Joule-Thomson, con sensor de aguja), en el laboratorio de Microscopías Avanzadas en Zaragoza, LMA (SPECS para experimentos de espectroscopía y OMICRON sensor qplus), y en el grupo Nanograz liderado por el Prof. Leonhard Grill, en la Universidad de Graz (LT-STM, CREATEC). Estos microscopios operan a 5 K. Esta baja temperatura proporciona estabilidad en el sistema permitiendo por una parte obtener imágenes con una gran resolución y, por otra, realizar medidas locales de las propiedades de las moléculas como es el caso de espectroscopía STS.
- iii.* Para completar de caracterizar el comportamiento físico-químico de los sistemas en estudio se llevaron a cabo medidas de radiación sincrotrón de las técnicas NEXAFS y XPS en las instalaciones del sincrotrón ELETTRA (Trieste, Italia), en la línea ALOISA

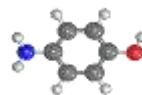
para los sistemas p-AP/Cu(110) y p-AP/Cu(111) y en la línea SUPERESCA para el sistema p-AP/Pt(111).

- iv.* Finalmente, se combinaron los resultados experimentales con los cálculos teóricos de DFT, lo que ha permitido una mayor comprensión tanto de los procesos de adsorción del p-AP sobre los distintos sustratos, como los mecanismos de la reactividad inducida térmicamente entre moléculas.

III. Adsorción de p-AP a temperatura ambiente sobre Cu(110), Cu(111) y Pt(111)



En este capítulo se estudia el proceso de adsorción de la molécula p-AP sobre las superficies de Cu(110), Cu(111) y Pt(111) a temperatura ambiente. Para ello se analizan las propiedades de cada muestra mediante diferentes técnicas de superficies tales como, STM, LEED, XPS, y NEXAFS. Los resultados demuestran que, dependiendo de la superficie, la orientación cristalográfica y el material, se obtienen distintas geometrías de adsorción ya que se modifican las interacciones molécula-molécula y molécula-superficie, lo que genera la formación de distintas estructuras auto-ensambladas.



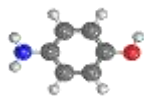
III.1. Introducción

En el proceso de formación de estructuras mediante síntesis en superficie las propiedades del sustrato juegan un papel importante para determinar las características del producto final. Sin embargo, también es muy relevante comprender el mecanismo de reacción del precursor molecular cuando este llega a la superficie. El proceso de adsorción del precursor molecular va a definir el comportamiento de los acoplamientos químicos intramoleculares tras las activaciones térmicas [34], [185], [186]. Cuando una molécula orgánica es adsorbida a temperatura ambiente sobre una superficie metálica, tiene lugar un proceso de auto-ensamblado espontáneo de las moléculas precursoras, que normalmente forman una estructura ordenada estable a través de interacciones débiles, no covalentes [187]–[190]. Este pre-ordenamiento puede ser decisivo para colocar las moléculas facilitando ciertos enlaces.

El diferente comportamiento de adsorción de las moléculas viene definido por el balance de dos interacciones: **molécula-superficie**, que determina la química, la orientación y la geometría local de la estructura auto-ensamblada y está principalmente relacionada con la energía del sistema [188], y **molécula-molécula**, que puede verse afectada por la cinética y permite la formación de patrones ordenados mediante enlaces no selectivos, como la interacción electrostática o de van der Waals [191] o enlaces selectivos y direccionales como enlaces de hidrógeno o metal-orgánicos [117], [192]. Del balance entre estas dos interacciones se obtienen las distintas geometrías de adsorción que, finalmente, definirán la reactividad química de las moléculas.

Se han publicado diversos estudios que ponen de manifiesto el papel de la superficie en las diferentes geometrías de adsorción de una misma molécula precursora. Este comportamiento se ha manifestado para moléculas simples, como la molécula de benceno sobre Cu(111)[193], Ag(111) [194], [195], Au(111) [196], Pt(111) [197], el dianhídrido perilentetracarboxílico (PTCDA) sobre Cu(111) [198], Ag(111) [197] Au(111) [196], el tetracianoquinodimetano (TCNQ) [201]–[203], y para otras moléculas más complejas como las porfirinas y la dibenzo heliceno substituida con piridilo (dipyDBH), entre otras muchas [204]–[206].

En este capítulo se realiza un análisis comparativo de la influencia de las distintas superficies en las estructuras ordenadas resultantes del proceso de auto-ensamblado de una misma molécula precursora cuando se adsorbe en la superficie. En este caso la molécula precursora es el p-AP y las tres superficies metálicas son Cu(110), Cu(111) y Pt(111). En primer lugar, se estudia la influencia de la orientación superficial en la adsorción de las



moléculas a través de dos superficies diferentes de cobre y, en segundo lugar, se estudia la influencia de la naturaleza química de la superficie empleando como sustratos el cobre y el platino. Estas distintas superficies van a inducir diferentes interacciones entre las moléculas y la superficie originando distintos comportamientos de adsorción, que serán críticos para un próximo paso que implique una reacción química.

III.2. Experimentos realizados

Con objeto de estudiar la influencia del papel de la superficie en la formación de las distintas estructuras ordenadas a partir de un proceso de auto-ensamblado, se realizó la evaporación de las moléculas precursoras p-AP sobre cada sustrato *in situ* en una atmósfera de ultra alto vacío con una presión base de 10^{-10} mbar. El análisis y la caracterización de las estructuras auto-ensambladas se han llevado a cabo utilizando una combinación de diferentes técnicas experimentales de superficie como son: STM, LEED, XPS y NEXAFS (ver capítulo II). Los experimentos de caracterización de STM se realizaron en varios sistemas de UHV con diferentes microscopios. Para el caso de los sistemas p-AP/Cu(110) y p-AP/Cu(111), y las muestras de bajo recubrimiento del sistema p-AP/Pt(111), se utilizó un microscopio RT-STM OMICRON en un modo de corriente constante. La muestra de alto recubrimiento del sistema p-AP/Pt(111) se investigó con un microscopio LT-STM SPECS a 5 K y también en modo de corriente constante. La adquisición de los patrones de difracción de LEED, fueron obtenidos con un equipo OMICRON LEED, modelo Spectaleed.

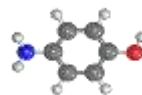
III.3. Resultados experimentales de la adsorción de p-AP sobre Cu(110), Cu(111) y Pt(111)

En esta sección se muestran los principales resultados experimentales llevados a cabo para estudiar la naturaleza química, la geometría de adsorción y las propiedades electrónicas de las moléculas adsorbidas en la superficie.

III.3.1. Estudio estructural mediante STM y LEED

• Superficie Cu(110)

En la Figura III.1.a se muestra una imagen de RT-STM de ($30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$) en la que se observa una estructura molecular auto-ensamblada de las moléculas p-AP después de su adsorción sobre la superficie de Cu(110) a temperatura ambiente. En la parte inferior derecha de la Figura III.1.a están representadas las direcciones cristalográficas de alta simetría de la



cara cristalina (110). En la Figura III.1.b se observa con más detalle que la estructura auto-ensamblada a lo largo de la superficie está formado por protuberancias de forma redondeada cuyo tamaño medio, medido con el STM, es de aproximadamente 0,4 nm. Cada protuberancia se puede atribuir a una molécula p-AP a pesar de que el tamaño teórico de la misma es 0,57 nm de largo, ya que hay que considerar que las imágenes de STM representan una convolución de la topografía con la estructura electrónica. Por tanto, las imágenes de STM indican que a partir de las moléculas individuales de p-AP se forma una estructura ordenada de las mismas. Con la imagen de nc-AFM que se muestra en el recuadro inferior de la Figura III.1.b se confirma que no existe entre las moléculas ningún tipo de interacción covalente. Como ya se explicó en el capítulo anterior, en nc-AFM la punta se funcionaliza, en este caso probablemente con una molécula p-AP adsorbida en la superficie, para obtener resolución intramolecular. En la imagen se distinguen los anillos hexagonales de benceno aislados correspondientes a varias moléculas p-AP. Los grupos funcionales en las posiciones *para* (-OH y -NH₂) no aportan una señal apreciable en la imagen de nc-AFM.

En la Figura III.1.c, la imagen de RT-STM de (3 nm × 3 nm) muestra con mayor claridad la configuración espacial ordenada de las moléculas p-AP donde se ha representado en azul la celda unidad rectangular (1 nm × 1,4 nm) de la superestructura. Las moléculas p-AP aparecen lo suficientemente cerca entre ellas (ver Figura III.1.c) como para deducir que interaccionan de manera débil. Adicionalmente las imágenes obtenidas con el STM se midieron a potenciales positivos (estados ocupados) y negativos (estados desocupados) sin encontrar diferencias en la estructura electrónica interna de las moléculas.

La geometría de adsorción del sistema p-AP/Cu(110) también ha sido caracterizada por difracción de electrones de baja energía. Como se puede observar en las Figuras III.1.d y e para dos energías de los electrones incidentes (64 y 30 eV), los patrones de difracción de LEED muestran que las moléculas están formando una superperiodicidad con una simetría 4 × 4 con respecto a las principales direcciones cristalográficas de la superficie de Cu(110). Los círculos verdes en la Figura III.1.d representan los máximos de difracción correspondientes al Cu(110) mientras que el rectángulo rojo en la Figura III.1.e muestra la celda unidad de las moléculas en el espacio recíproco.

Finalmente, en la Figura III.1.f se representa un esquema de la configuración de la celda unidad de las moléculas p-AP en el espacio real sobre la superficie de Cu(110).

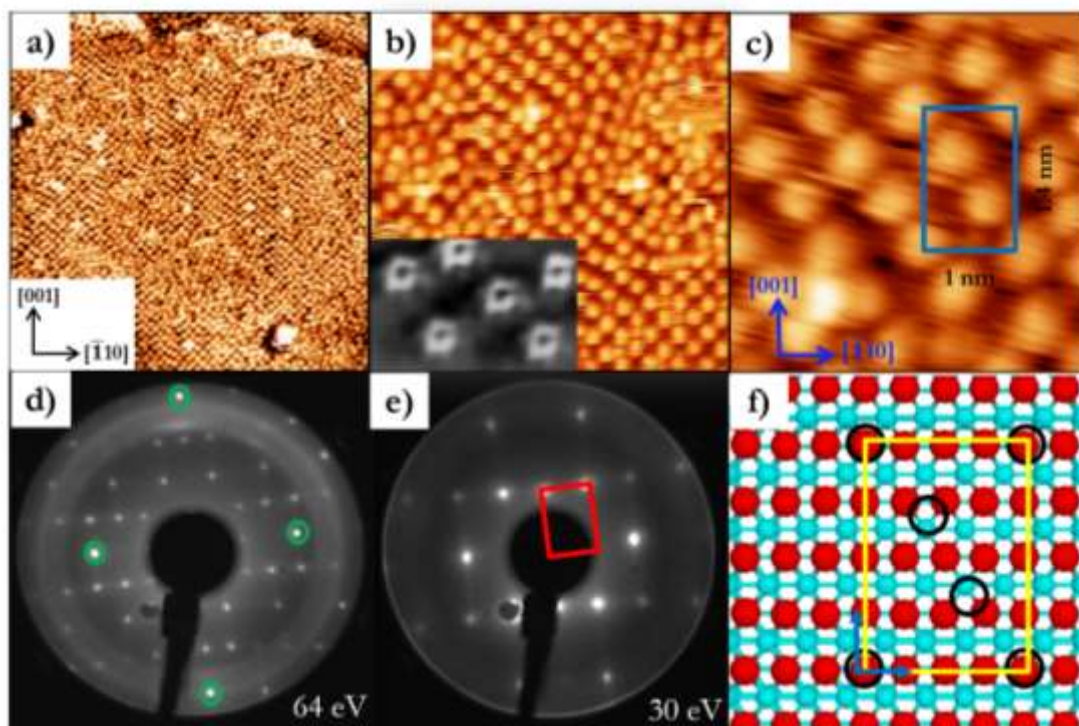
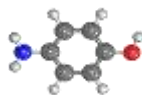
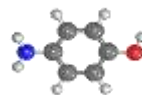


Figura III.1. Imágenes de RT-STM y patrones de difracción LEED de las moléculas p-AP sobre la superficie de Cu(110) depositadas a temperatura ambiente: a) Imagen de (30×30) nm² de RT-STM medida a corriente constante con $I_t = 0,39$ nA y $V_b = 1,5$ V del sistema p-AP/Cu(110). Recuadro: principales direcciones cristalográficas de la superficie Cu(110). b) Zoom de la imagen a) en un área de la estructura auto-ensamblada. Recuadro: imagen de nc-AFM con la punta funcionalizada medida a 5 K. c) Imagen de RT-STM medida a corriente constante de (3.1×3.1) nm² con $I_t = 0,15$ nA y $V_b = 1$ V. En color azul se indica la celda unidad rectangular de las moléculas en la superficie. d) y e) Patrones de difracción LEED para una energía de electrón de 64 y 30 eV respectivamente exhibiendo una simetría (4×4) . Los círculos verdes corresponden a los máximos de difracción de la superficie Cu(110) y en rojo se indica la celda unidad rectangular de las moléculas en el espacio recíproco sobre la superficie. f) Esquema de la celda unidad de las moléculas sobre la superficie de Cu(110) en el espacio real.

• Superficie Cu(111)

La cara cristalina (111) es menos reactiva que la cara cristalina (110). Este hecho se evidencia a través de las mediciones con el microscopio de RT-STM ya que al depositar las moléculas p-AP sobre la superficie de Cu(111) a temperatura ambiente, estas no se pueden distinguir con el microscopio de RT-STM debido a la gran difusión que presentan en dicha superficie. Este hecho implica que la interacción entre molécula y sustrato es baja y por tanto las moléculas difunden sin poder identificarse con el microscopio que opera a RT. Sin



embargo, con el paso del tiempo, las moléculas se van agrupando entre si llegando a estabilizarse y se empiezan a formar estructuras estables hasta completar la monocapa. Hay que señalar que con la evaporación de las moléculas p-AP sobre Cu(111) a 100 °C, se observa directamente la misma estructura ordenada que la obtenida evaporando a temperatura ambiente tras el paso del tiempo.

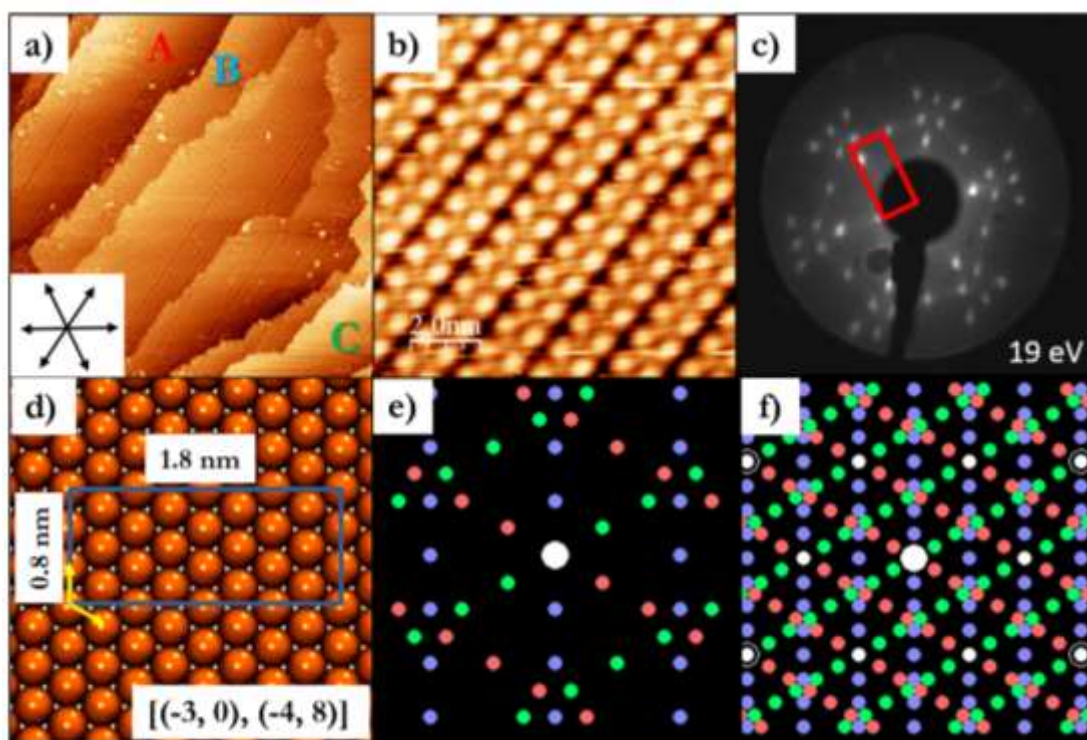
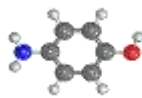


Figura III.2. Imágenes de RT-STM y patrones de difracción LEED como resultado de la evaporación de las moléculas p-AP sobre la superficie de Cu(111) a 100°C. a) Imagen de RT-STM (100 × 100) nm² de la estructura auto-ensamblada del sistema p-AP/Cu(111). La imagen es medida a corriente constante y con $I_t = 0,39$ nA y $V_b = 1,5$ V. Los tres dominios del patrón estructural ordenado se indican con las letras A,B y C. b) Imagen de RT-STM (11 × 11) nm² y $I_t = 0,03$ nA y $V_b = -1,1$ V en la que se muestra la estructura auto-ensamblada. c) Patrón de difracción LEED a 19 eV que muestra una simetría $[(-3,0),(-4,8)]$ de las moléculas en superficie.. En la imagen se indica la celda unidad rectangular de las moléculas en la superficie. d) Esquema de la celda unidad rectangular de las moléculas sobre la superficie de Cu(111) en el espacio real. e) y f) Patrones de difracción LEED simulados. Cada color representa cada uno de los tres dominios observados en la imagen a) de RT-STM.

En la Figura III.2.a observamos una monocapa de moléculas ordenadas sobre la superficie de Cu(111) después de depositar p-AP sobre la superficie a 100 °C. La imagen de RT-STM muestra un orden lineal de las moléculas con tres dominios diferentes, marcados como A, B



y C en la Figura III.2.a. Las tres direcciones de las filas moleculares corresponden con las principales direcciones cristalográficas de Cu (111).

La imagen de RT-STM de la Figura III.2.b muestra en detalle el patrón de la estructura auto-ensamblada de una de las terrazas de la superficie. Las estructuras lineales están formadas por cadenas dobles de protrusiones redondeadas, que presentan un tamaño de alrededor de 0,5 nm, y por tanto corresponden a moléculas individuales de p-AP.

El patrón de difracción LEED del sistema p-AP/Cu(111) se muestra en la Figura III.2.c y su análisis indica que la estructura molecular sigue una simetría $[(-3, 0), (-4, -8)]$ con respecto a la superficie Cu(111) y que forma una celda rectangular, con dimensiones de 0,8 nm \times 1,8 nm, representada como un rectángulo rojo en dicha figura. Esta celda se ha representado en el espacio real sobre la superficie Cu(111) (Figura III.2.d) y en las imágenes de RT-STM (Figura III.3.a y b). En las Figura III.2.e y f, se han representado los patrones LEED simulados correspondientes a distintas energías de electrones incidentes, donde los tres colores corresponden a las tres orientaciones diferentes de las cadenas lineales, según lo observado por STM. Esta particularidad es una consecuencia de la simetría triple de la superficie (111).

Por otro lado, al contrario que en el sistema p-AP/Cu(110), al cambiar la polaridad del voltaje aplicado en las mediciones con el microscopio de RT-STM se observan diferencias entre la imagen tomada a estados ocupados y desocupados, (Figura III.3.a y b, respectivamente). Ambas imágenes corresponden a la misma región y han sido tomadas con el mismo valor de voltaje, pero distinta polaridad: -1V (Figura III.3.a) y 1V (Figura III.3.b). Las flechas moradas indican el mismo punto en la superficie de la muestra y el rectángulo azul la celda unidad del ordenamiento de las moléculas en la superficie.

Como puede observarse en la Figura III.3.a y Figura III.3.b, las imágenes de RT-STM son similares, pero en la estructura de los estados electrónicos desocupados (Figura III.3.b) se observan unas protuberancias redondas adicionales que aparecen a lo largo de la dirección de las filas y en medio de las cadenas lineales dobles. Los recuadros de las Figura II.4.a y b muestran un detalle de dos cadenas moleculares, donde se observan cuatro moléculas de la estructura y en el caso de la Figura III.3.b se distingue claramente dicha protuberancia circular adicional. Este atributo puede asignarse bien a adátomos nativos o a átomos de Cu de la superficie Cu(111) que sobresalen del plano, que se encuentran interaccionando con las moléculas p-AP [207], [208].

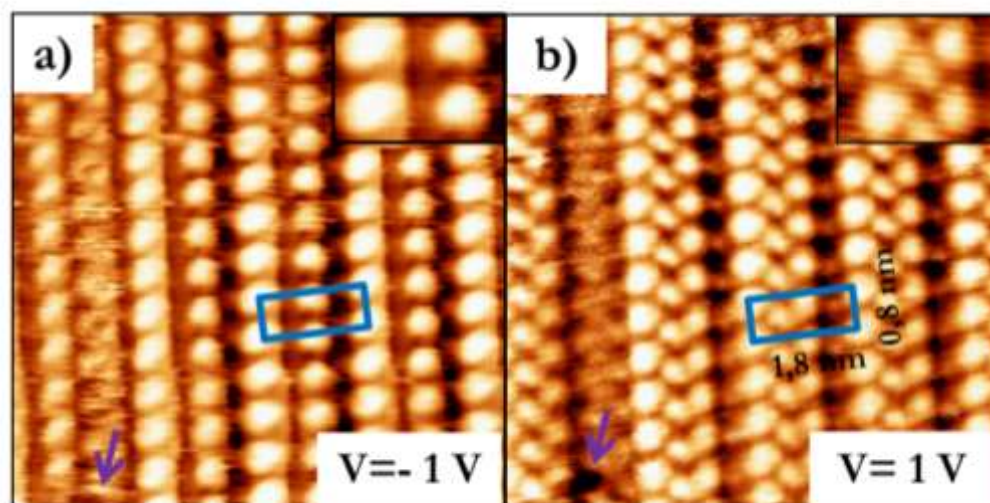
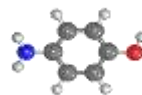


Figura III.3. Imágenes de STM (8×8) nm² de RT-STM medidas a corriente constante con $I_t = 0,03$ nA. y $V_b = -1$ V y $V_b = 1$ V, respectivamente. En azul se indica la celda unidad rectangular de las moléculas y en los recuadros superiores un zoom de las imágenes RT-STM donde se observan cuatro moléculas p-AP.

• Superficie Pt(111)

Finalmente, para investigar también la influencia de la naturaleza química de la superficie, las moléculas p-AP se evaporaron sobre un monocristal de Pt(111). Hay que señalar que el platino presenta una mayor actividad catalítica frente a las reacciones de deshidrogenación que el cobre. Este comportamiento está relacionado con los electrones de la banda de valencia que son responsables de definir la interacción molécula-sustrato, haciéndola más fuerte para el caso Pt. Por tanto, se espera que esta interacción específica molécula-sustrato dé como resultado un patrón ordenado diferente al de las superficies de cobre, incluso en el caso en el que presenta la misma orientación en superficie.

La Figura III.4.a muestra una imagen adquirida mediante LT-STM de las moléculas p-AP adsorbidas sobre Pt(111) a temperatura ambiente y alto recubrimiento. En este caso, las moléculas p-AP aparecen formando dominios ordenados en pequeñas áreas en la superficie. Este orden de corto alcance consiste en una disposición lineal de las moléculas p-AP, donde las filas tienen una orientación de aproximadamente 30° con respecto a las direcciones principales cristalográficas de la superficie (ver recuadro inferior derecho Figura III.4.a).

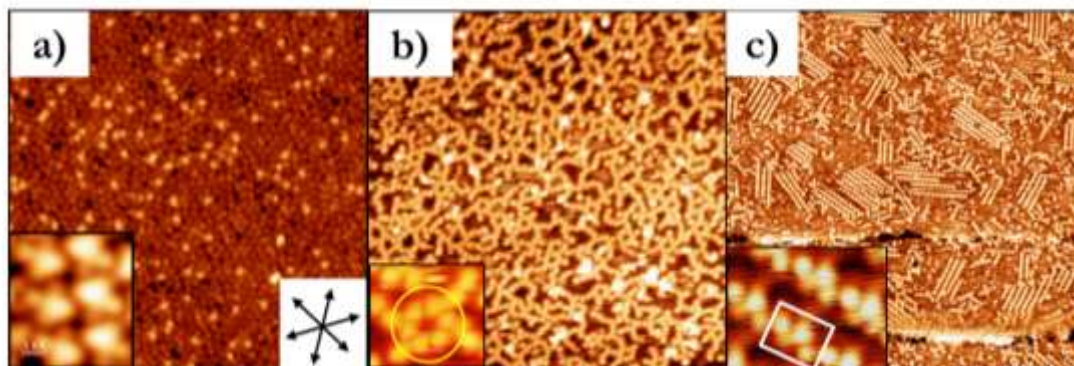
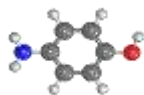
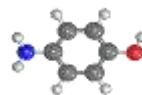


Figura III.4. Imágenes de STM de las moléculas p-AP sobre Pt(111) a temperatura ambiente para recubrimientos a) alto y b) y c) intermedio. a) Imagen (30×30) nm² de LT-STM con $I_t = 0,04$ nA y $V_b = 1,2$ V. Recuadro derecho: principales direcciones cristalográficas de la superficie de Pt(111). Recuadro izquierdo: moléculas individuales de p-AP ordenadas; ($1,9 \times 2,1$) nm²; $I_t = 0,1$ nA y $V_b = 0,6$ V. b) Imagen (50×50) nm² de RT-STM a corriente constante con $I_t = 0,04$ nA y $V_b = 1,1$ V. Recuadro: detalle de las moléculas p-AP. Imagen (5×6) nm² con $I_t = 0,04$ nA y $V_b = 1,1$ V. c) Imagen (75×75) nm² de RT-STM de la superficie después de una noche, medida a corriente constante con $I_t = 0,26$ nA y $V_b = -0,6$ V. Recuadro: imagen ($2,1 \times 2,7$) nm² de RT-STM de las moléculas p-AP ordenadas de una de las islas; $I_t = 0,03$ nA y $V_b = -0,8$ V.

Al contrario que en los casos de las superficies de cobre, las moléculas individuales aparecen como especies moleculares con estructura romboidal. Esta estructura ha sido medida a través del STM, resultando el tamaño del eje largo de aproximadamente 0,9 nm, mientras que el del eje corto es de aproximadamente 0,5 nm. A pesar de que el eje largo es mayor, casi el doble, que el tamaño correspondiente a una molécula individual de p-AP, atribuimos cada estructura romboidal a una única molécula p-AP. La diferencia de tamaño observado se atribuye a un efecto electrónico como consecuencia de la adsorción de la molécula p-AP en esta superficie. Valores similares a los obtenidos han sido observados para el sistema p-AP/Pt(111) en un trabajo anterior [66].

La deposición de las moléculas p-AP sobre Pt(111) a temperatura ambiente y recubrimiento intermedio, origina un ordenamiento diferente al que se obtiene para alto recubrimiento. En la Figura III.4.b se observan las moléculas p-AP distribuidas en la superficie ocupando el mayor espacio posible. Sin embargo, al haber todavía regiones libres en la superficie, las moléculas difunden y con el tiempo, el sistema evoluciona a una configuración más estable, donde las moléculas p-AP forman islas ordenadas linealmente,



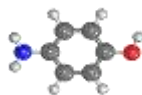
primordialmente a lo largo de las principales direcciones cristalográficas del sustrato (Figura III.4.c). Con el paso del tiempo, las moléculas p-AP no solo cambian su geometría sino también su apariencia al medirlas por STM. Inicialmente, las moléculas p-AP se muestran como protuberancias redondeadas brillantes (ver recuadro Figura III.4.b). Sin embargo, con el paso del tiempo se puede observar como la molécula p-AP presenta una estructura ordenada en la que la unidad de repetición se muestra dentro del rectángulo blanco del recuadro de la Figura III.4.c. Finalmente, no se observaron diferencias en la estructura electrónica de las moléculas para los estados ocupados y desocupados como se comprobó al realizar mediciones de STM para voltajes con diferentes polaridades.

III.3.2. Estudio químico mediante HR-XPS

Las técnicas de STM y LEED, discutidas en los apartados anteriores, no aportan información sobre la estructura química de la molécula p-AP en las diferentes fases. Para ello, se han llevado a cabo medidas de alta resolución de HR-XPS en el sincrotrón de ELETTRA. Se estudiaron muestras de aproximadamente una monocapa de p-AP sobre Cu(110), Cu(111) y Pt(111), que nombraremos en adelante como p-AP/Cu(110), p-AP/Cu(111) y p-AP/Pt(111), y como referencia también se estudió una muestra formada por una multicapa de moléculas p-AP sobre Cu(110) que nos da información sobre las energías de ligadura de la molécula p-AP prístina, sin la influencia de la superficie.

Como ya mencionamos, la estructura química de la molécula p-AP ($\text{H}_2\text{N-Ph-OH}$) presenta un anillo de benceno central (Ph) con dos grupos funcionales en posiciones para, 1,4. Estos grupos funcionales son un alcohol (-OH) y una amina (-NH₂). El análisis cualitativo de los espectros de fotoemisión de las regiones 1s de cada uno de los tres elementos (C 1s, N 1s y O 1s) del p-AP en el sistema multicapa y los sistemas monocapa en las distintas fases se detalla a continuación.

C 1s: Si deconvolucionamos la señal de fotoemisión correspondiente al nivel interno C 1s del p-AP formando una multicapa observamos dos contribuciones (curva roja Figura III.5.a). La señal de fotoemisión principal aparece a una energía de ligadura de 284,4 eV y está relacionada con los átomos de carbono que forman el anillo aromático (Ph) [209]. La segunda señal de fotoemisión, de menor intensidad, aparece a una energía de ligadura de 285,7 eV e integra la señal correspondiente a los átomos de carbono del anillo unidos al grupo alcohol y al grupo amino (Ph-OH y Ph-NH₂) [210]. La energía de ligadura de estos átomos de carbono, unidos al oxígeno y al nitrógeno, aparecen muy cerca en energía debido a la similitud



de su electronegatividad, de manera que no se pueden resolver de forma independiente. Se detecta en el espectro de fotoemisión del p-AP prístino una tercera componente pequeña, ubicada en una energía de ligadura de 287,5 eV, que se atribuye a una señal satélite “shake-up” o la presencia de CO₂ adsorbido sobre la superficie, ya que las medidas se realizan a baja temperatura (ver flecha roja) [40].

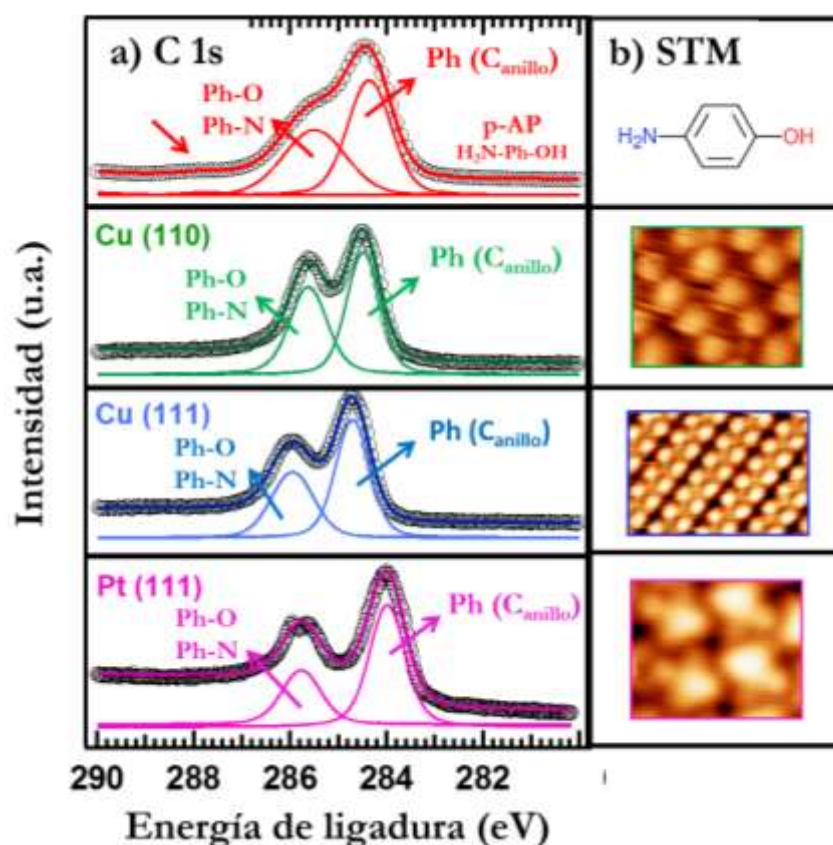
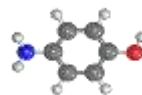


Figura III.5 a) Espectros de fotoemisión HR-XPS para los niveles C 1s correspondientes a la adsorción de la molécula p-AP en diferentes superficies metálicas a temperatura ambiente: La energía de fotón incidente es 400 eV para el caso de la multicapa (espectro rojo), y los sistemas p-AP/Cu(110) (espectro verde) y p-AP/Cu(111) (espectro azul), y 370 eV para sistema p-AP/Pt(111) (espectros rosa). En la figura se indican las estructuras químicas correspondientes a cada señal de fotoemisión. b) Se muestra la estructura química de la molécula p-AP correspondiente a la multicapa y las imágenes de STM correspondientes a los diferentes estructuras auto-ensambladas de p-AP en Cu(110), Cu(111) y Pt(111).

Para los espectros de p-AP sobre los distintos sustratos, las posiciones de las dos contribuciones observadas en el sistema multicapa varían ligeramente debido a la diferente interacción de las moléculas con cada superficie. Cabe señalar que en el sistema p-



AP/Pt(111) la señal de fotoemisión correspondiente al anillo aromático, se desplaza hacia una energía de ligadura más baja (284 eV). Esto puede deberse a un efecto de transferencia de carga de la superficie a la molécula como consecuencia de una mayor interacción del anillo de benceno con esta superficie que conlleva una redistribución interna de carga, como se observó en las imágenes STM.

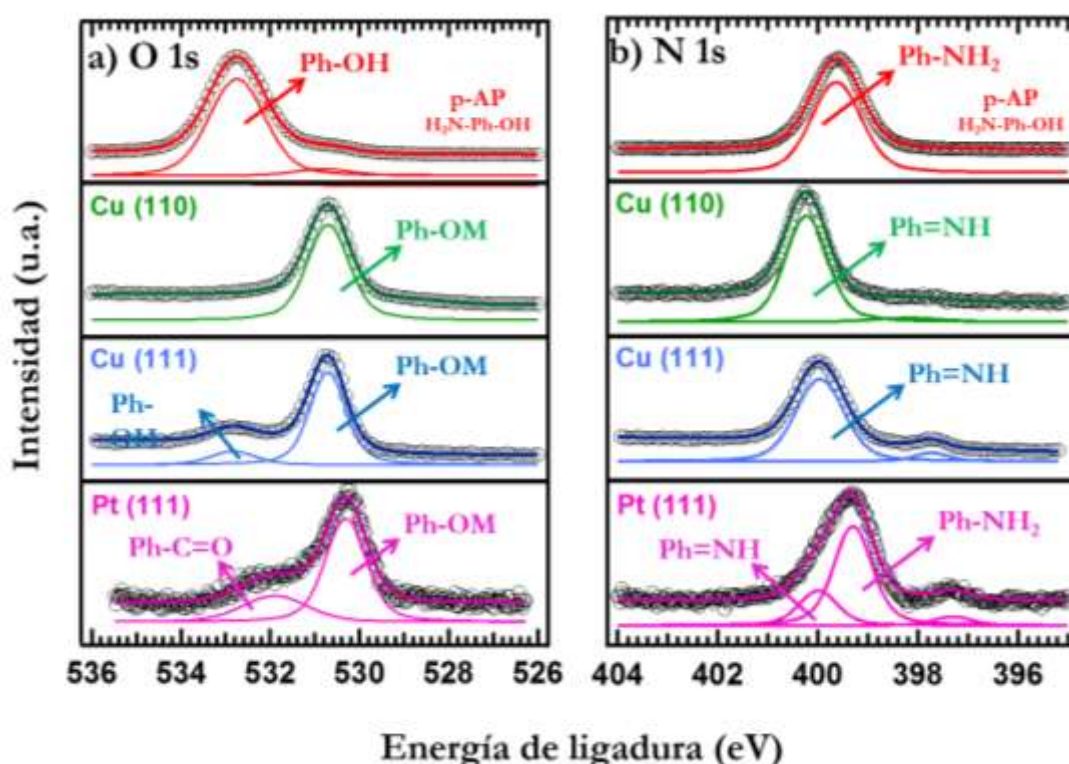
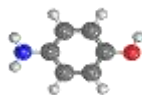


Figura III.6 a) y b) Espectros de fotoemisión HR-XP para los niveles O 1s y N 1s, respectivamente, correspondientes a la adsorción de la molécula p-AP en diferentes superficies metálicas a temperatura ambiente: La energía de fotón incidente es 650 y 500 eV en las regiones O1s y N1s, respectivamente, para el caso de la multicapa (espectro rojo) y los sistemas p-AP/Cu(110) (espectro verde) y p-AP/Cu(111) (espectro azul), y 620 y 480 eV para el sistema p-AP/Pt(111) (espectros rosa). En la figura se indican las estructuras químicas correspondientes a cada señal de fotoemisión.

O 1s: Analizando los espectros de fotoemisión de la región interna O 1s del p-AP prístino, se han detectado dos contribuciones, una señal principal centrada en 532,8 eV y una señal de menor energía de ligadura alrededor de 530,7 eV (ver curva roja en la Figura III.6.a) [211]. La primera señal de fotoemisión se asigna al grupo alcohol de la molécula prístina (Ph-OH) mientras que la segunda señal se atribuye a la primera capa de moléculas p-AP que se encuentran en contacto con la superficie. El desplazamiento a menor energía de ligadura, 2

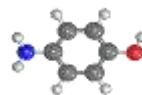


eV, es consecuencia de la reacción de deshidrogenación del grupo alcohol ($-\text{OH}$) a su correspondiente estructura fenoxi o fenolato, Ph-O^- , y su posterior estabilización con la superficie (Ph-O-Cu) [212], [213].

En el caso de los sistemas p-AP/Cu(110), p-AP/Cu(111) y p-AP/Pt(111), se induce la misma transformación química, la deshidrogenación del grupo alcohol (Ph-O-M). En el caso de p-AP/Cu(110), el espectro verde en la Figura III.6.a, se observa una única señal de fotoemisión que corresponde con la estructura fenoxi. Por tanto, se confirma que la transformación química de los grupos alcohol de las moléculas p-AP sobre Cu(110) es completa a temperatura ambiente. En el caso de p-AP/Cu(111), el espectro azul en la Figura III.6.a, observamos dos contribuciones, una centrada en 530,7 eV y otra, con menor intensidad de señal, en 532,8 eV. En comparación con el sistema multicapa p-AP, podemos atribuir estas emisiones a una estructura de fenoxi y de alcohol, respectivamente. Este resultado sugiere que, en este caso, en la transformación química del grupo alcohol a fenoxi no todas las moléculas tienen la suficiente energía para desencadenar la reacción de deshidrogenación. Este resultado también indica una menor reactividad de la superficie del Cu(111) con respecto a la superficie del Cu(110). Hemos observado que para completar dicha transformación química en todas las moléculas p-AP sobre Cu(111) hay dos estrategias. Por una parte, dejar evolucionar el sistema espontáneamente con el paso del tiempo, y por otra, suministrar energía al sistema, a través de un aumento de temperatura, 100 °C.

Es conocido que los grupos alcoholes sobre Cu(110) se deshidrogenan por debajo de temperatura ambiente [214]. Los alcoholes deshidrogenados pueden oxidarse a cetonas, como por ejemplo el tetrahidroxibenceno sobre Cu(111) [154], o pueden estabilizarse a través del sustrato como ion fenoxi, como es el caso del fenol sobre Cu(110) [214]. En este último caso hay que señalar el papel importante de la superficie en la estabilización de intermedios de reacción. Ambos procesos presentan energías de ligadura similares a las obtenidas en este experimento.

Finalmente, en el caso del sistema p-AP/Pt(111), el espectro rosa en la Figura III.6.a, se detectan dos señales de fotoemisión, una señal principal centrada en 530,3 eV y otra señal de menor intensidad localizada en 531,9 eV. La contribución principal, se origina como consecuencia de la estructura fenoxi como en el caso de los sustratos de cobre. Dicha señal muestra una energía de enlace menor respecto los otros sistemas, p-AP/Cu(110) y p-AP/Cu(111). Esta diferencia puede ser ocasionada por una interacción molécula-sustrato mayor en el caso de Pt. La segunda contribución, a una energía de ligadura de 531,9 eV, se



debe a la transformación química de la oxidación del grupo alcohol para la formación de un grupo cetona ($\text{C-OH} \rightarrow \text{C=O}$) [215].

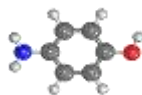
N 1s: Los espectros de fotoemisión de los niveles internos N 1s se muestran en la Figura III.6.b. Para la molécula p-AP prístina se observa una contribución única a una energía de ligadura de 399,6 eV (ver curva roja). Esta señal corresponde al grupo amino (Ph-NH_2). En el caso del sistema p-AP/Cu(110), representado por la curva verde en la Figura III.6.b, se observa una señal a una energía de ligadura alrededor de 400,2 eV. En comparación con el p-AP prístino, la señal se ha desplazado hacia energías de ligadura más altas (+0,6 eV). Este efecto se atribuye a la deshidrogenación parcial del grupo amino de nuestro sistema ($\text{NH}_2 \rightarrow \text{-NH-}$) [216]. Dicha asignación viene corroborada por la literatura, por ejemplo, algunas porfirinas que contienen el grupo -NH- presentan similares valores de energía de ligadura [217], [218].

En el caso del sistema p-AP/Cu(111), curva azul en la Figura III.6.b, se observa una contribución principal localizada a una energía de ligadura de 399,9 eV. Esta señal presenta un desplazamiento de 0,3 eV y al igual que en el caso del Cu(110) se asocia a la deshidrogenación parcial del grupo amino ($\text{-NH}_2 \rightarrow \text{-NH-}$). El espectro del sistema p-AP/Pt(111), la curva rosa en la Figura III.6.b, muestra una señal formada por dos contribuciones principales, una de ellas está centrada en 399,4 eV mientras que la otra aparece a 400 eV. La contribución de mayor intensidad corresponde al grupo amino y la de menor intensidad es causada por la deshidrogenación parcial oxidación del grupo amino ($\text{-NH}_2 \rightarrow \text{=NH}$) como consecuencia de la adsorción de la molécula en la superficie [219].

Finalmente, hay que señalar que se ha observado en todos los sistemas p-AP/substratos una pequeña señal a una energía de ligadura de 397,5 eV. Esta señal de fotoemisión aparece a energías características a un nitrógeno de naturaleza nitrúro [220]. Por tanto, consideramos que esta señal es debida a contaminación.

III.3.3. Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas mediante NEXAFS

Para obtener más información acerca de los procesos de adsorción de la molécula p-AP sobre las distintas superficies, se realizaron medidas de NEXAFS para los tres sistemas anteriores. La técnica NEXAFS permite obtener las transiciones electrónicas de los niveles K a los estados desocupados de la molécula (ver capítulo II). Este proceso facilita obtener dos tipos de información:



- El ángulo de orientación de las moléculas con respecto al plano de la superficie.
- La estructura electrónica (estados desocupados) de cada sistema.

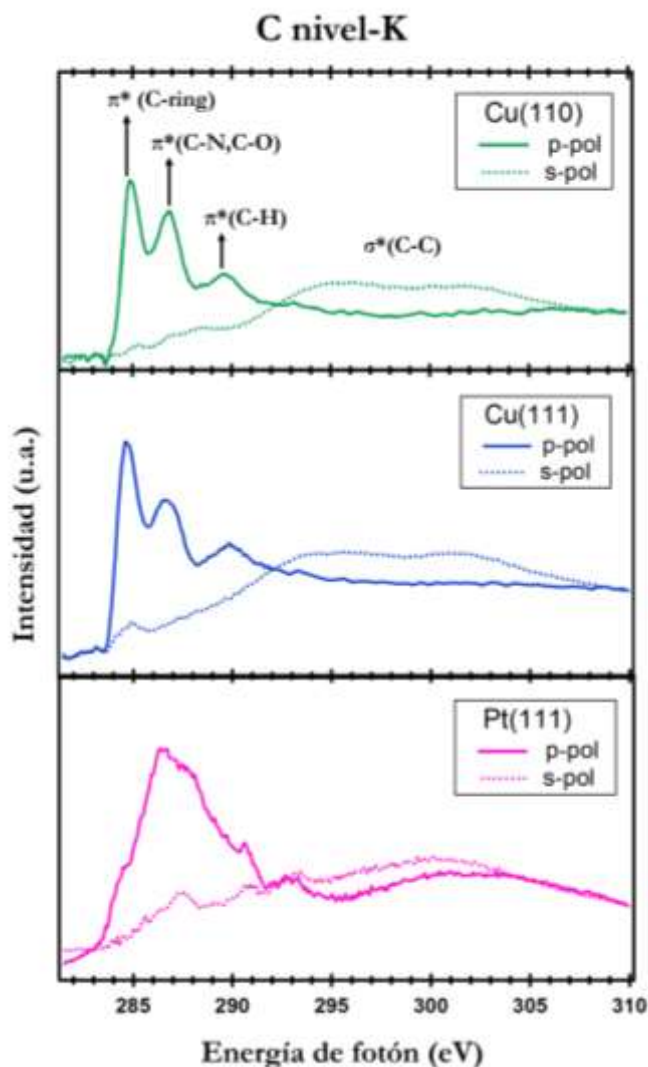
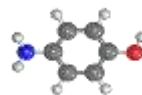


Figura III.7. Espectros NEXAFS de absorción del nivel K del carbono medidos para las polarizaciones s y p en los sistemas: a) p-AP/Cu(110), b) p-AP/Cu(111) and c) p-AP/Pt(111). En la figura se señalan las transiciones correspondientes a cada energía del fotón.

En primer lugar, para determinar la orientación de las moléculas con respecto a la superficie se realizó un estudio del comportamiento de absorción de cada sistema al variar la polarización lineal del haz de fotones incidentes con respecto la orientación de los orbitales moleculares. Se han considerado dos configuraciones, una a 90° (cuando el vector de campo eléctrico es perpendicular al plano de la superficie) y otra a 6° (cuando el vector de campo

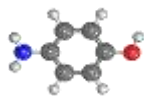


eléctrico es paralelo al plano de la superficie), que las denominaremos polarización p y s, respectivamente.

La Figura III.7 muestra los espectros de absorción del nivel K del carbono para ambas polarizaciones, s y p, para los tres sistemas bajo estudio. En los espectros de absorción se observan, para las tres superficies, un fuerte dicroísmo polar entre las dos configuraciones que se han utilizado. En los tres sistemas, la resonancia π^* (pico denominado C-anillo en la Figura III.7) es máxima para la polarización p, disminuyendo drásticamente para la polarización s. Hay que tener en cuenta la configuración del anillo de benceno, que presenta sus orbitales p_z perpendiculares al plano del anillo. Por ello, este fuerte dicroísmo de los orbitales p del anillo de benceno, demuestra que los orbitales p_z están orientados de manera perpendicular al plano de la superficie implicando que el plano del anillo aromático se encuentra prácticamente paralelo al plano de la superficie.

Para el cálculo cuantitativo del ángulo de la molécula con respecto a las superficies se aplican las ecuaciones desarrolladas por Stöhr [146], según la simetría superficial, binaria (110) o ternaria (111) (ver capítulo II) y se tiene en cuenta el área de la señal de simetría π^* (señal C-anillo). Mediante estas ecuaciones se obtiene un valor del ángulo de las moléculas con respecto a la superficie de 5,6°, 21° y 13°, para los sistemas p-AP/Cu(110), p-AP/Cu(111) y p-AP/Pt(111), respectivamente. En el caso del sistema p-AP/Cu(111) el ángulo determinado da un valor mayor que en los otros dos casos, debido a una señal no despreciable de la resonancia π^* (C-anillo) para polarización s, que indicaría que las moléculas están ligeramente rotadas con respecto al plano de la superficie. Sin embargo, ya anteriormente se ha reportado un efecto similar en el caso de benceno y fenol sobre Cu(111), que fue atribuido a la presencia de una pequeña fracción de moléculas en defectos que manifiestan una orientación mayor con la superficie, lo que contribuiría a incrementar el ángulo medio calculado [221]. En cualquier caso, se puede concluir que las moléculas p-AP se encuentran con el plano del anillo de benceno aproximadamente paralelo a la superficie a temperatura ambiente para los sistemas Cu(110) y Pt(111), manifestando una ligera rotación en el caso Cu(111).

En segundo lugar, se analizan las transiciones electrónicas de los espectros de absorción. En el caso de las muestras p-AP/Cu(110) y p-AP/Cu(111) los dos espectros de NEXAFS presentan características espectrales similares. Las asignaciones de las señales de absorción concuerdan con el trabajo de Solomon [210]. En la región de simetría π^* se observan tres transiciones electrónicas. La señal de absorción más intensa aparece a una energía de fotón



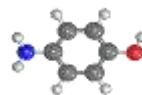
de 285 eV y corresponde con los átomos de carbono del anillo aromático π^* (C-anillo). A una mayor energía de fotón incidente, 287 eV, aparece una transición menos intensa asociada a la absorción de los átomos de carbono ligados a los grupos funcionales, π^* (C-N, C-O) y por último a una energía de fotón incidente de 290 eV aparece una señal que se asigna a la absorción de los átomos de carbono del anillo enlazados con el hidrógeno, π^* (C-H). En la región de simetría σ se observan dos señales a energías de fotón incidente de 295 y 302 eV. Ambas señales se atribuyen a la absorción de los enlaces carbono-carbono del anillo de benceno σ^* (C-C).

En el caso del sistema p-AP/Pt(111) el espectro de NEXFAS cambia con respecto a los casos anteriores debido a la transferencia de carga que se produce desde el sustrato a los orbitales moleculares desocupados como consecuencia de la mayor interacción del anillo de benceno con esta superficie, de acuerdo con lo observado en el XPS del C 1s. En el espectro NEXAFS las resonancias principales no se pueden separar debido a la rehibridación fuerte de los orbitales moleculares, aunque se conserva la simetría global π^* por debajo del umbral de ionización. No obstante, se observa una señal de absorción a una energía de fotón de 284,5 eV que probablemente corresponde a los átomos de carbono del anillo aromático π^* (C-anillo). Su baja intensidad y su desplazamiento con respecto a los casos de Cu se debe al llenado parcial del orbital debido a la transferencia de carga con el sustrato. Finalmente, en la región de simetría σ^* aparecen dos señales de absorción: una señal ancha centrada a una energía de fotón incidente de 301 eV y otra señal más estrecha centrada a 296 eV que corresponden con la absorción de los enlaces carbono-carbono σ^* (C-C).

III.4. Discusión de resultados y conclusiones

En este capítulo se ha llevado a cabo el estudio comparativo del proceso de adsorción de una misma molécula precursora en distintas superficies. Para este análisis se ha evaporado la molécula p-AP sobre tres superficies metálicas distintas, Cu(110), Cu(111) y Pt(111), a temperatura ambiente. Se han combinado las técnicas de STM, LEED, XPS y NEXAFS para obtener información de las distintas estructuras auto-ensambladas de p-AP.

En el caso del Cu(110), la configuración de las moléculas p-AP presentan una simetría ordenada (4×4) con respecto a las principales direcciones cristalográficas del metal. Las moléculas individualmente ordenadas interaccionan unas con otras, presumiblemente formando puentes de hidrógeno entre los grupos fenoxi de una molécula y la amina secundaria de otra.



En el caso del Cu(111), la formación de la estructura auto-ensamblada ordenada requiere de un cierto tiempo a temperatura ambiente o de un ligero aporte térmico para estabilizarse (100 °C) a consecuencia de la baja interacción molécula-superficie. La configuración de las moléculas p-AP en dicha la estructura auto-ensamblada presenta una simetría ordenada $[(-3, 0), (-4, 8)]$ con respecto a las principales direcciones cristalográficas del metal. Dicha estructura está formada por cadenas lineales formadas por dos filas de moléculas p-AP. Las cadenas lineales están unidas, muy probablemente, a través de enlaces coordinación involucrando un átomo de la superficie.

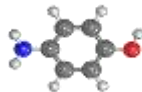
En el caso del Pt(111), las moléculas p-AP se adsorben principalmente con una orientación de 30° con respecto a las principales direcciones cristalográficas del metal. La señal túnel que se obtiene de las moléculas difiere al de los casos de la superficie de cobre, observándose en ciertas condiciones una morfología romboidal. Este efecto puede ser consecuencia o bien de la modificación que sufre la estructura química de la molécula sobre esta superficie o bien de la geometría de adsorción que se da en este caso.

Los resultados de XPS y NEXAFS nos ayudan a entender las transformaciones químicas que sufre la molécula a consecuencia de las propiedades de las superficies metálicas. A pesar de la diferente naturaleza química de las superficies, todas ellas inducen espontáneamente (a RT) la deshidrogenación del grupo alcohol a su correspondiente estructura fenoxi y estabilizan dicha especie mediante la interacción con la superficie. Adicionalmente, en el caso del sistema p-AP/Pt(111) se observa una segunda transformación química, que es la oxidación del grupo alcohol a su correspondiente cetona. La capacidad de inducir estos dos procesos químicos verifica la mayor reactividad del platino con respecto al cobre para este tipo de reacción en el p-AP. En cuanto a los niveles internos del nitrógeno se observa que la deshidrogenación parcial del grupo amino es más favorable en las superficies de cobre que en la de Pt, lo que indica que también esta reacción depende de la naturaleza de la superficie.

Adicionalmente, mediante la técnica de NEXAFS se puede determinar que la orientación preferente de las moléculas sobre la superficie es con el anillo de benceno paralelo a la misma, aunque en el caso de Cu(111) se observa una leve rotación con respecto a la superficie.

Finalmente, los resultados obtenidos sugieren que, para la misma molécula precursora, p-AP:

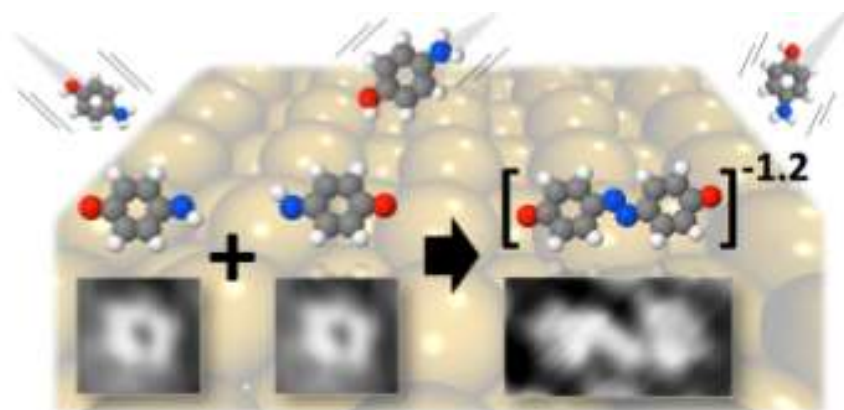
- La geometría de adsorción es diferente para cada superficie independientemente de su naturaleza química u orientación cristalina.



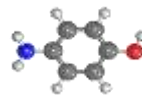
- La naturaleza química de la superficie el plano cristalino (110) es más reactivo que el (111), reflejándose en una mayor interacción molécula-superficie y una mayor difusión de las moléculas p-AP en la cara (111). Además, para esta simetría superficial se ha observado la participación de átomos metálicos de la superficie en la estructura auto-ensamblada.
- Para una misma orientación superficial, variar la naturaleza química de la superficie supone influir de forma diferente en la estructura química de la molécula p-AP a causa de las propiedades electrónicas intrínsecas de cada material.

Este estudio es un paso previo para investigar a continuación la reactividad química de las moléculas p-AP en diferentes superficies por medio de activación térmica, con la intención de inducir acoplamiento covalentes entre ellas.

IV. Formación de enlace tipo “azina” entre moléculas de p-AP sobre Cu(110)



En este capítulo se analiza el comportamiento físico-químico de la molécula precursora p-AP sobre la superficie de Cu (110) a través de su activación térmica. La reactividad química de las moléculas p-AP se ha caracterizado mediante diferentes técnicas complementarias de superficie tales como STM, NC-AFM, LEED, HR-XPS y NEXAFS, combinadas con simulaciones computacionales. Los resultados demuestran que la activación térmica de las moléculas p-AP sobre Cu(110) a 250 °C da lugar a la formación de la molécula quinoneazina (QAz). La QAz presenta un comportamiento aceptor de electrones que combinado con la fuerte interacción que se establece con la superficie de Cu(110) produce una transferencia de carga desde el sustrato a la molécula de QAz de 1,2 e⁻/molécula. La carga ganada genera una redistribución intramolecular en la molécula de QAz que induce una conjugación parcial en los anillos y una distorsión estructural presentando un carácter tipo “azo” entre los átomos de nitrógeno.



IV.1. Introducción

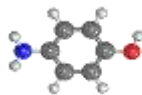
Las heteroestructuras orgánicas basadas en moléculas dadoras y/oceptoras de carga sobre superficies se han convertido en materiales estratégicos debido a su alto impacto tecnológico en componentes como diodos orgánicos de emisión de luz (OLED), transistores orgánicos de efecto campo (OFET) o dispositivos para células solares entre otros.

En los dispositivos electrónicos, las capas orgánicas se colocan directamente sobre superficies metálicas para potenciar el contacto eléctrico y como consecuencia se crea una intercara metal–orgánica. La formación de dicha intercara va a definir la eficiencia del dispositivo, pues esta va a depender de su estructura [222]. En particular, las moléculas orgánicas que presentan una naturaleza dadora y/o aceptora de electrones son capaces de generar procesos de transferencia de carga con los electrodos metálicos en la intercara. Como resultado de este fenómeno se induce un realineamiento de los niveles de energía que permite moldear las propiedades de transporte electrónico del sistema [203], [222]–[225]. Es decir, que el control de la estructura electrónica en la intercara entre las superficies metálicas y las capas moleculares orgánicas tiene un gran impacto sobre el rendimiento de los dispositivos electrónicos.

Sin embargo, se ha demostrado que solo un grupo reducido de moléculas son eficientes para dar y/o aceptar electrones [222], [226]. Un ejemplo típico es la molécula tetraciano-p-quinodimetano (TCNQ) que presenta un fuerte comportamiento aceptor cuando es adsorbida sobre Cu (100). Este proceso genera una transferencia de carga de alrededor de 1,6 e-/molécula que origina una redistribución de la carga intramolecular en la molécula. Como resultado de la misma, se acomoda casi un electrón de la carga ganada en el anillo central dándole un carácter aromático y la fracción de carga restante se localiza en uno de los átomos de nitrógeno periféricos de los grupos ciano [203].

Hay que señalar que los procesos de transferencia de carga no solo producen cambios en la distribución de las densidades electrónicas sino que también inducen nuevos fenómenos como distorsiones estructurales tanto en la superficie como en la molécula, la creación de momentos magnéticos, etc [227]–[230].

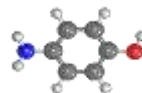
Nos proponemos mostrar en este capítulo que podemos utilizar la estrategia de síntesis en superficie para obtener, directamente sobre una superficie metálica y en un solo paso, moléculas y/o arquitecturas moleculares con un comportamiento aceptor de carga. Además, estas estructuras son difíciles de obtener mediante procedimientos de síntesis convencionales basadas en disolución [31]–[33], [41], [231], [232].



En este capítulo se emplea la estrategia de síntesis en superficie con objeto de obtener el acoplamiento covalente de dos moléculas precursoras p-AP en la superficie de Cu(110) obteniendo la molécula quinoneazina, un derivado de tipo quinoide. Los experimentos muestran que la molécula QAz sintetizada en superficie acepta aproximadamente 1,2 electrones del sustrato Cu(110) a través de una fuerte interacción con los átomos de la superficie similar al ejemplo de las moléculas TCNQ en Cu(100) [40].

En la literatura la molécula QAz (nombre IUPAC: 4-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)hydrazinylidene)) ha sido teóricamente propuesta como electrodo orgánico por presentar voltajes redox extremos y es empleada como intermediaria en la preparación de varios compuestos químicos biológicamente activos [233], [234]. Sin embargo, las referencias a los derivados de la QAz son escasas en la literatura por la dificultad de su obtención [235], [236]. La molécula QAz se sintetizó por primera vez a principios del siglo XX, a través de la oxidación de la molécula 4,4'-azobisfenol (ABP) en una "solución etérea" con óxido de plata [237], [238]. Más recientemente, en 1985, la molécula QAz se preparó empleando un complejo de difosfato de Mn(III) [239]. En 2014, Safari y Gandomi-Ravandi recopilaron las diferentes metodologías para la síntesis de compuestos de la familia de las azinas y sus versátiles propiedades de cara a su uso en diferentes aplicaciones. En las conclusiones de dicha recopilación se hizo un llamamiento para potenciar la investigación de las estructuras tipo “azina” por el interés de sus propiedades que las hacen buenas candidatas para futuros materiales de innovación [233].

Finalmente, las investigaciones del presente capítulo demuestran el papel significativo que juega la superficie de Cu(110), que por un lado posibilita la síntesis de QAz, un compuesto difícil de obtener por estrategias de síntesis convencional [238], y por otro, estabiliza la estructura resonante tipo “azo” que se crea como consecuencia de una transferencia de carga importante del sustrato a la molécula de QAz.



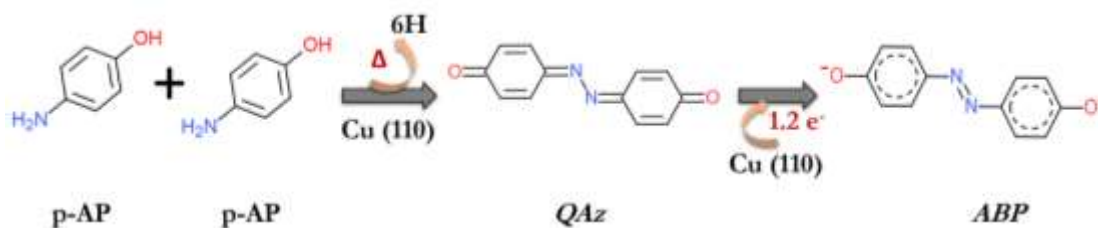
IV.2. Experimentos realizados

En este estudio se emplean diferentes técnicas experimentales de superficie, incluyendo las basadas en radiación sincrotrón (descritas en el capítulo II), así como cálculos teóricos de primeros principios. Esta combinación de herramientas nos permite obtener una imagen completa y consistente de la reacción química que sucede en la superficie, así como de la redistribución de carga que ocurre en la intercara metal-orgánica.

Las medidas experimentales de RT-STM y LEED y los cálculos teóricos de las imágenes STM y las densidades de carga, se llevaron a cabo en el grupo ESISNA, en el Instituto de Ciencias Materiales de Madrid (ICMM-CSIC). Las medidas de LT STM/nc-AFM así como las simulaciones de las imágenes de NC-AFM, se realizaron con la colaboración del grupo en el grupo Nanosurf lab, liderado por el Prof. Pavel Jelinek, en el Institute of Physics, Czech Academy of Sciences (Praga, República Checa), y las técnicas de espectroscopías fotoelectrónicas, XPS y NEXAFS, se desarrollaron en las instalaciones del sincrotrón ELETTRA (Trieste, Italia), en la línea ALOISA (ver capítulo II).

IV.3. Resultados experimentales de la activación térmica de p-AP sobre Cu(110)

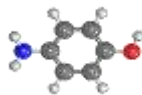
La reacción química global del experimento de la síntesis de la molécula QAz en la superficie de Cu(110) sigue el esquema IV.1:



Esquema IV.1. Mecanismo de la reacción química de la formación de la molécula QAz mediante un acoplamiento tipo “azina” entre dos moléculas precursoras p-AP sobre la superficie metálica de Cu(110) inducida por un proceso de activación térmica.

El punto inicial de la estrategia de síntesis empleada es la evaporación de las moléculas p-AP sobre la superficie limpia de Cu(110) en atmósfera de UHV.

Al variar la temperatura de la superficie de Cu(110) durante la evaporación de las moléculas p-AP se obtienen distintas estructuras/geometrías de adsorción como se muestra en la Figura



IV.1. Hay que señalar que estas estructuras se pueden obtener indistintamente por medio de dos rutas: el calentamiento de la superficie durante la evaporación y, por otro lado, mediante el aumento progresivo de la temperatura del sistema p-AP/Cu(110) partiendo de 25 °C. Las imágenes de STM y los patrones de difracción LEED revelan la evolución estructural del sistema p-AP/Cu(110) en función de la temperatura destacando tres fases diferentes.

Fase a 25 °C. La imagen de STM del sistema p-AP/Cu(110) a 25 °C muestra la estructura auto-ensamblada ordenada de las moléculas individuales p-AP sobre la superficie de Cu(110) (ver Figura IV.1.a). Los patrones de difracción LEED presentan una superperiodicidad (4×4) de las moléculas p-AP con respecto los átomos de cobre de la superficie de Cu(110) (ver Figura IV.1.b). Esta configuración está descrita en el capítulo III (ver Figura III.1).

Fase de transición, a 220 °C. La imagen de STM de la muestra preparada a 220 °C presenta dos regiones con diferentes configuraciones de las moléculas p-AP sobre la superficie de Cu(110). En la región A (parte izquierda de la imagen de la Figura IV.1.c) las moléculas muestran una ordenación en cadenas unidireccionales. La dirección de dichas cadenas lineales está orientada a 20° con respecto la dirección [001] de la superficie de Cu(110). En la región B (parte derecha superior de la imagen de la Figura IV.1.c) las moléculas p-AP presentan una apariencia redondeada y están ordenadas parcialmente, de forma similar a las observadas a 25 °C.

Los patrones de difracción LEED reflejan que las moléculas p-AP no presentan un orden homogéneo sobre la superficie (Figura IV.1.d). Este hecho se evidencia porque los diagramas no muestran exclusivamente máximos de difracción nítidos y puntuales, sino que en su lugar aparecen líneas. Esta observación, que está en consonancia con lo que ve en el STM, se debe a que en la superficie se da la combinación de dos fases estructurales que presentan distinto ordenamiento de las moléculas. Por una parte, se encuentra una región con moléculas individuales adsorbidas y, por otra, una zona en la que las moléculas están formando una estructura en forma de cadenas lineales ordenadas. Realmente lo que sucede es que en esta fase de transición a 220 °C se dan simultáneamente la fase comentada anteriormente (fase a 25 °C), en la que las moléculas no se han activado aún y no han reaccionado entre sí, y otra fase (fase a 250 °C que se comentará a continuación) en la que ciertas moléculas comienzan a activarse térmicamente reaccionando y formando lo que parecen cadenas lineales.

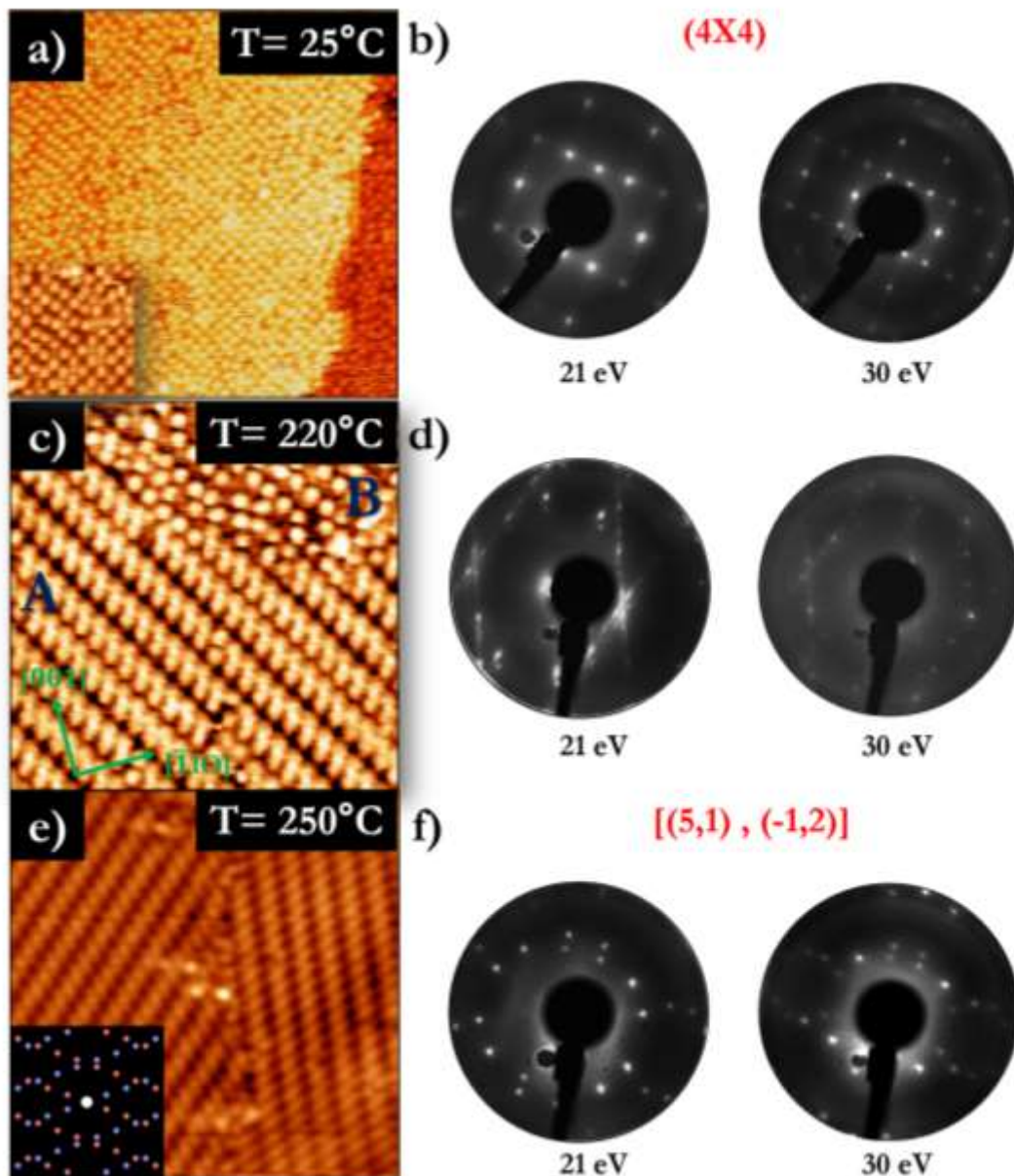
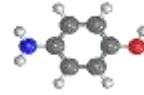
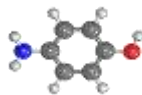


Figura IV.1. Imágenes de STM y patrones de difracción LEED de la evolución estructural de una muestra de p-AP sobre un monocristal de Cu(110) en función de la temperatura. a) y b) p-AP/Cu(110) a 25 °C; RT-STM parámetros: ($40 \times 40 \text{ nm}^2$) medida a corriente constante con $I_t = 0,05 \text{ nA}$ y $V_b = 0,75 \text{ V}$. El patrón de difracción LEED muestra una simetría de las moléculas (4×4). c) y d) p-AP/Cu(110) a 220 °C; RT-STM ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) medida a corriente constante con $I_t = 0,03 \text{ nA}$ y $V_b = 1,35 \text{ V}$. e) y f) p-AP/Cu(110) a 250 °C; LT-STM parámetros: ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) medida a corriente constante con $I_t = 0,2 \text{ nA}$ y $V_b = 1 \text{ V}$. El patrón de difracción LEED muestra una simetría de las moléculas $[(5,1), (-1,2)]$. El recuadro de la imagen (e) de STM muestra la simulación del patrón de difracción utilizando dos dominios sobre la superficie.



Fase a 250 °C. La imagen de STM muestra la formación de una nueva estructura ordenada y homogénea de cadenas lineales. Esta estructura se genera como consecuencia de la activación térmica de las moléculas p-AP/Cu(110) que induce el acoplamiento entre ellas (ver Figura IV.1.e). Dichas cadenas forman 20° con respecto a la dirección [001] del sustrato dando lugar a dos dominios rotacionales diferentes de $\pm 20^\circ$ con respecto a la dirección [001] (ver el recuadro de la Figura IV.1.e donde la simulación del patrón de difracción LEED representa con cada color un dominio).

Los patrones de difracción LEED (ver Figura IV.1.f) muestran el agrupamiento ordenado y conmensurado de las moléculas con respecto a la superficie según las direcciones definidas por la matriz [(5,1),(-1,2)] (los vectores unitarios de la matriz corresponden a las direcciones cristalográficas $[\bar{1}10]$ y [001]). Este resultado revela que la simetría de la superficie Cu(110) juega un papel importante en el proceso de formación de la molécula QAz.

Este experimento demuestra que las reacciones químicas entre las moléculas p-AP sobre la superficie de Cu(110) inducidas térmicamente a una temperatura de 250 °C dan lugar a un nuevo material molecular cuyo comportamiento estructural, químico y electrónico se analiza con más detalle a continuación.

IV.3.1. Estudio estructural mediante STM/nc-AFM

El proceso global de la transformación que experimentan las moléculas está esquematizado en la Figura IV.2. Como hemos discutido, a RT tenemos moléculas individuales de p-AP sobre la superficie de Cu(110) (ver Figura IV.2.a y c). La imagen de nc-AFM con resolución intramolecular muestra claramente las estructuras hexagonales de los anillos de benceno confirmando la presencia de moléculas aisladas e independientes (ver Figura IV.2.c). Como se ha visto en el apartado anterior, a 250 °C todas las moléculas p-AP adsorbidas sobre Cu(110) se han activado térmicamente dando lugar a un acoplamiento químico entre ellas. Como resultado se genera una monocapa que observada con el STM parece formada por cadenas lineales ordenadas a lo largo de toda la superficie (ver Figura IV.2.b).

La imagen de RT-STM de la Figura IV.2.b muestra que las cadenas lineales están formadas por especies moleculares elípticas que tienen un tamaño mayor que las especies redondeadas observadas en la fase a 25 °C. Estas especies moleculares elípticas presentan una señal túnel más intensa en el centro de su estructura. Además se observa que las cadenas lineales se orientan con un ángulo de 20° con respecto a la dirección [001] de la superficie de Cu(110).

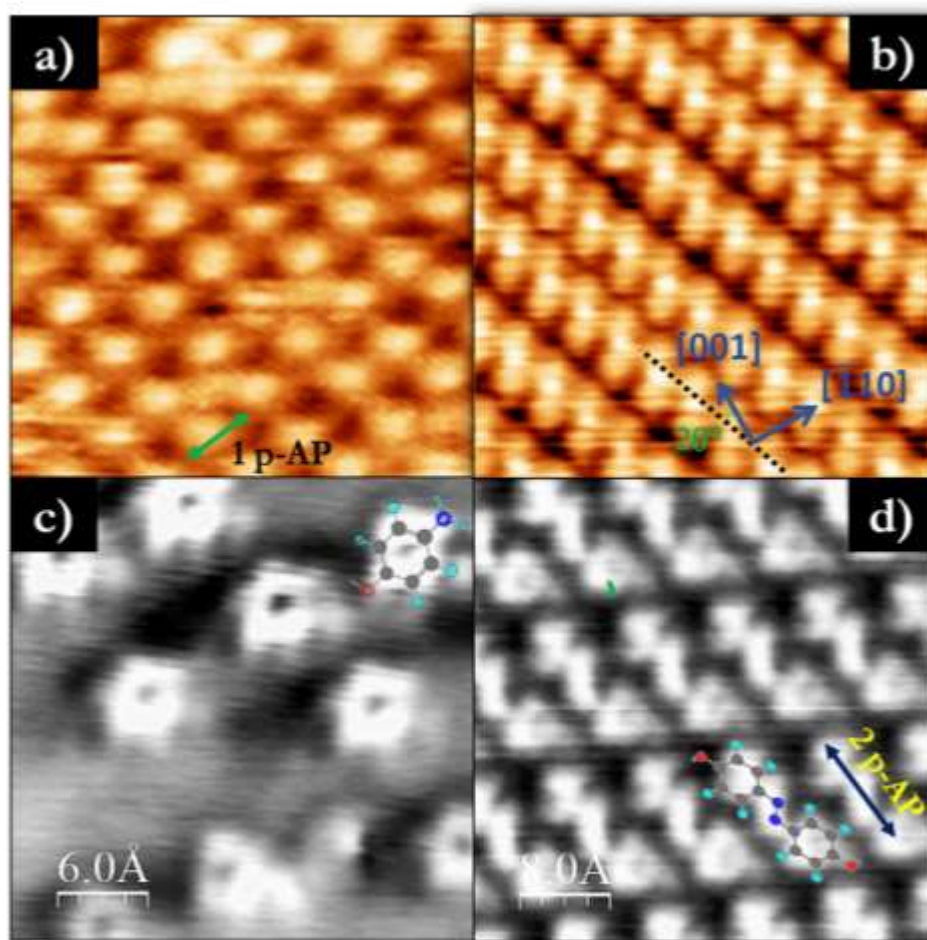
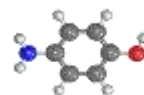
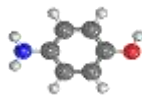


Figura IV.2. Imágenes de RT-STM y nc-AFM de p-AP/Cu(110) a 25 °C y 250 °C. a) Imagen ($4 \times 4 \text{ nm}^2$) de RT-STM a 25 °C medida a corriente constante con $I_t = 0,14 \text{ nA}$ y $V_b = 1 \text{ V}$. b) Imagen ($5 \times 5 \text{ nm}^2$) de RT-STM a 250 °C medida a corriente constante con $I_t = 0,03 \text{ nA}$ y $V_b = 1,35 \text{ V}$. c) y d) Imágenes de nc-AFM de los cambios de la frecuencia de resonancia medidos a 5 K con una punta funcionalizada para las fases a 25 °C y 250 °C, respectivamente.

La resolución intramolecular obtenida con la técnica de nc-AFM muestra en detalle la estructura de las especies moleculares elípticas como se puede observar en la Figura IV.2.d. El tamaño de estas unidades moleculares es equivalente al tamaño de dos moléculas p-AP prístinas unidas por enlace covalente formando dímeros ($\sim 10 \text{ nm}$). En la imagen de nc-AFM, los dímeros formados presentan en los extremos de su estructura unas protrusiones redondas y brillantes que corresponden a los anillos de benceno de cada molécula precursora de p-AP. La unión de ambas moléculas presenta una geometría de enlace en forma de “z” que es característica de un acoplamiento tipo “azo” o “azina”. Hay que señalar que la presencia de una señal túnel más intensa en el centro del dímeros podría sugerir la presencia de un

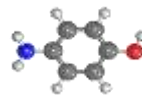


adátomo de la superficie originando un enlace de tipo organometálico. Sin embargo, el tamaño y la geometría de enlace de los dímeros nos permiten descartar este tipo de unión. Por una parte, las distancias de los enlaces organometálicos son mayores que los enlaces covalentes y por tanto se originaría un tamaño del dímero mayor. Por otra parte la unión entre las moléculas implicaría un orden de coordinación dos, lo que corresponde con una geometría lineal, y no en forma de “z” como observamos mediante nc-AFM [188]. El hecho de que estas imágenes se vean distorsionadas se debe a un problema de asimetría en la punta, presumiblemente al hecho de que durante el tiempo de experimento no pudimos retener una molécula de CO en el ápex de la punta, sino una molécula p-AP.

Nos preguntamos si podemos distinguir entre la configuración “azo” (--N=N--) o “azina” (=N--N=), ya que la geometría del enlace es muy parecida en ambos casos. En este caso para la configuración “azo” obtendríamos la reacción de dimerización de dos moléculas p-AP originando la molécula 4'4'-azobisphenol (ABP). En el caso de la configuración “azina” la molécula que resultaría de la reacción de dimerización sería la quinoneazina (QAz), ver esquema IV.1. Otra diferencia que implica la formación de cada acoplamiento es la estructura electrónica. En el caso de la molécula ABP se mantiene la aromaticidad de los anillos de benceno mientras que en la molécula QAz los anillos presentan estructura quinoide.

Las imágenes de STM proporcionan información adicional indirecta que prueba que el enlace entre moléculas es de tipo “azina”. En primer lugar, no se observan isómeros configuracionales (formas cis-trans) típicos de las estructuras con grupos “azo” ni siquiera en las zonas de los escalones o bordes de las islas donde tales estructuras moleculares podrían darse más fácilmente. En segundo lugar, las imágenes de STM muestran una señal túnel más intensa en el centro del dímero, es decir, en la posición de la unión N-N. Contrariamente, en el caso de las moléculas que presentan una unión tipo “azo”, como la familia de los azobencenos, las imágenes STM correspondientes se caracterizan por la observación de estructuras formadas por dos lóbulos independientes que corresponden a los anillos de benceno, y en la posición de unión, en el centro, no hay señal túnel [240], [241]. Por ello, la imagen de STM parece indicar que el dímero posee un enlace tipo “azina”, lo que corresponde a una molécula QAz.

El análisis estructural a partir de las imágenes STM/nc-AFM nos permite concluir que el aumento de la temperatura del sistema p-AP/Cu(110) produce una reacción de dimerización entre dos moléculas p-AP resultando en dímeros linealmente ordenados con un ángulo de 20° con respecto la dirección [001] que forman una superestructura con simetría $[(5,1),(-1,2)]$



con respecto la superficie de Cu(110). El tamaño de dicho dímeros revela una unión covalente descartando las uniones mediante interacciones débiles. Además, la estructura electrónica y la geometría del enlace de unión reflejan un acoplamiento característico del enlace tipo “azina”.

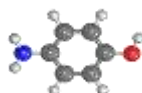
IV.3.2. Estudio químico mediante HR-XPS

Las transformaciones químicas que tienen lugar en la síntesis de las moléculas QAz las analizamos utilizando la técnica HR-XPS. Los espectros de fotoemisión medidos con la técnica HR-XPS para las distintas fases del mecanismo de síntesis se representan en la Figura IV.3, junto con las imágenes de STM correspondientes a cada fase.

En concreto se midieron las regiones de los niveles internos para O 1s, N 1s y C 1s en una geometría de emisión normal y con un haz de fotones incidente con un ángulo de 4° con respecto el plano de la superficie. Las energías de los fotones utilizadas, para las distintas regiones del análisis, fueron de 650 eV, 500 eV y 400 eV con una resolución en energía de 260, 170 y 150 meV, respectivamente. A partir de estos datos experimentales se han realizado dos tipos de análisis: cuantitativo y cualitativo.

El análisis cuantitativo se basa en la relación del área de las señales de fotoemisión de cada elemento indicando el porcentaje de cada uno en la muestra, es decir, la estequiometría. En nuestro caso la estructura química de la molécula es $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ y por tanto la estequiometría es C6:N1:O1 (exceptuando los hidrógenos que no son detectables por XPS) con lo que para que se cumpla la estequiometría de los elementos, la relación entre las señales de fotoemisión para la misma energía de fotón y normalizadas a la sección eficaz incidente debe ser de 6:1:1, respectivamente (ver capítulo II). Los resultados obtenidos del área de las señales de fotoemisión muestran que se cumple la relación de estequiometría 6:1:1 para C:N:O durante todas las fases del proceso de síntesis. Esta conclusión es relevante a la hora de construir un modelo químico de los dímeros sintetizados, ya que implica que no hay pérdida de ninguno de los elementos, C, N y O, durante las reacciones químicas.

El análisis cualitativo se basa en examinar las energías de ligadura en las que aparecen las señales de fotoemisión de los distintos elementos (C 1s, N 1s y O 1s) y sus desplazamientos a lo largo de todo el proceso. Hay que señalar que la muestra de la fase p-AP prístina (color verde) corresponde a una muestra multicapa y en las muestras de las fases a 25 °C y 250 °C (color rojo y azul, respectivamente) el recubrimiento es del orden de la monocapa.



IV. Formación de enlace tipo “azina” entre moléculas de p-AP sobre Cu(110)

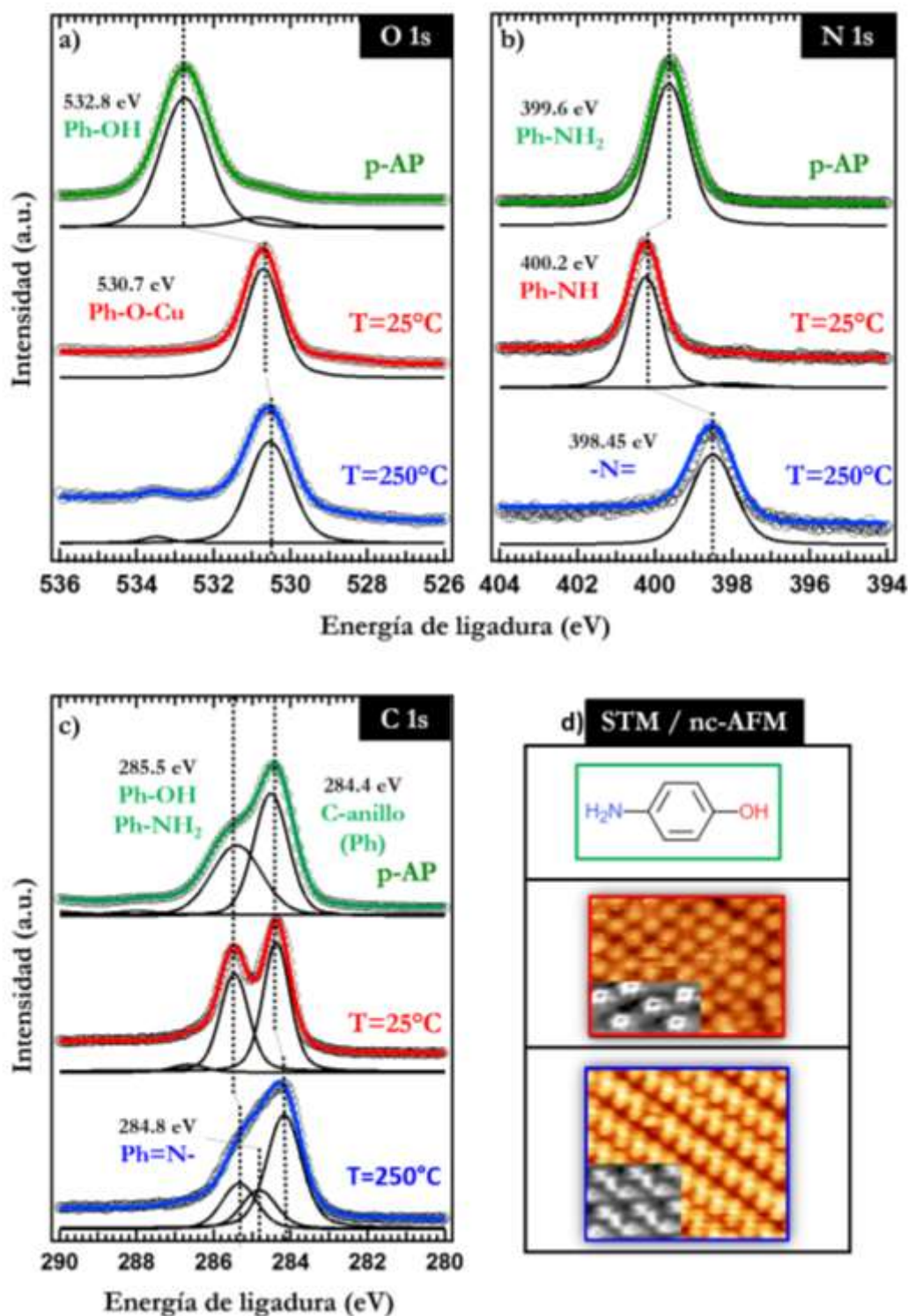
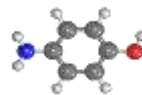


Figura IV.3. a), b) y c) Espectros de fotoemisión XPS para los niveles O 1s, N 1s y C 1s correspondientes a la adsorción de la molécula p-AP sobre Cu(110) en función de la temperatura. Las energías de fotón son 650, 500 y 400 eV respectivamente. Fases: p-AP prístina (espectros de color verde), p-AP/Cu(110) a 25 °C (espectros de color rojo) y p-AP/Cu(110) a 250 °C (espectros de color azul). d) Estructura química de la molécula p-AP prístina e imágenes de STM/nc-AFM correspondientes a las fases de 25 y 250 °C.

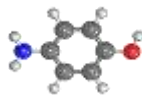


El análisis cualitativo de los espectros de fotoemisión de las regiones 1s de cada uno de los tres elementos en las distintas fases se detalla a continuación.

O 1s: Como se describió en el capítulo III, el espectro de fotoemisión de la muestra multicapa, que indica la naturaleza de la molécula p-AP prístina, presenta una señal de fotoemisión a una energía de ligadura de 532,8 eV que corresponde con el grupo alcohol (Ph-OH) (ver en Figura IV.3.a espectro de color verde). La adsorción de la molécula p-AP sobre Cu(110) a 25 °C, produce un desplazamiento químico de dicha señal de fotoemisión desde una energía de ligadura de 532,8 eV a una menor energía de ligadura, 530,7 eV. Esto se debe a la deshidrogenación del grupo alcohol (Ph-OH) que se transforma en su correspondiente especie fenoxi (Ph-O⁻) al entrar en contacto con la superficie (ver Figura IV.3.a) [154], [213], [214]. El espectro de fotoemisión a 250 °C muestra una única señal de fotoemisión a 530,5 eV. Dicha emisión solo varía en 0,2 eV su energía de ligadura con respecto a la muestra a 25 °C por lo que se deduce que el oxígeno no experimenta ninguna transformación química sustancial con la temperatura. No obstante, este pequeño desplazamiento de 0,2 eV entre las señales de fotoemisión a 25 °C y 250 °C podría ser debido a un ligero aumento de carga en el oxígeno debido a la transferencia de carga inducida por el sustrato (ver. Figura IV.3.a color azul).

N 1s: En el caso de la evolución química en la región N 1s, la muestra multicapa, el p-AP prístino, presenta una señal de fotoemisión centrada a una energía de ligadura de 399,6 eV que corresponde al grupo amino: Ph-NH₂ (ver en Figura IV.3.b el espectro de color verde). La adsorción de la molécula p-AP sobre la superficie de Cu(110) a 25 °C produce un desplazamiento a una mayor la energía de ligadura, 400,2 eV, con respecto a la señal de fotoemisión del p-AP prístino como consecuencia de la deshidrogenación parcial del grupo amino (Ph-NH₂) que se transforma en su correspondiente amina secundaria (-NH-)[216]–[218] (descrito con más detalles en el capítulo III). El espectro de fotoemisión a 250 °C (Figura IV.3, espectro en color azul) muestra un desplazamiento relevante hacia menores energías de ligadura, 398,5 eV, con respecto a la señal existente a 25 °C (400,2 eV). Esta variación de energía es consecuencia de la deshidrogenación completa del grupo amino dando lugar a su correspondiente estructura tipo imina (-N=) [217], [218], [242], [243].

C 1s: Las señales de fotoemisión de la región 1s del carbono, Figura IV.3.c, no presentan desplazamientos significativos entre la muestra de la molécula p-AP prístina y la muestra correspondiente a la fase a 25 °C. Estos espectros presentan dos señales principales a energías de ligadura de 284,4 eV y 285,5 eV que corresponden con los átomos de carbono del anillo



aromático, Ph, y los átomos de carbono del anillo enlazados con el grupo amino y alcohol, Ph-NH₂ y Ph-OH, respectivamente [242], [243]. El espectro medido a 250 °C muestra que todas las señales de fotoemisión presentes, Ph y Ph-O, Ph-N, sufren un mismo desplazamiento, de aproximadamente 0,3 eV, hacia una menor energía de ligadura con respecto a las muestras anteriores, p-AP prístina y fase a 25 °C. Dicho desplazamiento observado al aumentar la temperatura indica la existencia de un proceso de transferencia de carga desde el sustrato a la molécula. Este efecto ha sido reportado en otros estudios como en el caso del sistema TCNQ/Cu(100) [203], [222], [244].

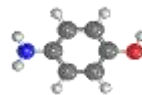
El estudio de la evolución química de la molécula p-AP sobre Cu(110) con la temperatura mediante HR-XPS permite deducir, por un lado, que los átomos de carbono y oxígeno de la molécula p-AP no participan en la reacción de dimerización porque las señales de fotoemisión no presentan ninguna transformación química tras la activación térmica. Esto implica que la reacción de dimerización se produce a través de los átomos de nitrógeno que presentan un desplazamiento significativo en la señal de fotoemisión. Por otra parte, los desplazamientos de todas las emisiones de la región del C 1s con la temperatura indican la existencia de un proceso de transferencia de carga desde el sustrato a la molécula. Por último, el análisis cuantitativo muestra que en la reacción de dimerización el porcentaje de cada elemento presente en la molécula p-AP se mantiene indicando que las reacciones de deshidrogenación no generan pérdida de ningún otro elemento a parte del hidrógeno.

Por tanto, la conclusión final del estudio químico realizado por HR-XPS es que la reacción de dimerización entre dos moléculas p-AP adyacentes se produce a través de un proceso de activación térmica en superficie. Esta activación térmica induce el acoplamiento covalente de las especies -NH- para generar un enlace tipo “azina” que conduce a la formación de la molécula QAz como se propuso anteriormente.

IV.3.3. Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas mediante NEXAFS

Para completar el análisis del producto final de la reacción química que sucede en el sistema p-AP/Cu(110) a 250 °C y para aclarar el papel que juega la superficie en este proceso se han realizado medidas de espectroscopía de absorción NEXAFS para las tres fases de la síntesis (p-AP prístina, p-AP/Cu(110) a 25 °C y p-AP/Cu(110) a 250 °C). Los espectros de absorción medidos con la técnica de NEXAFS permiten obtener dos tipos de información:

- i. El ángulo de orientación de las moléculas con respecto al plano de la superficie.
- ii. La estructura electrónica (estados desocupados) de cada fase de la síntesis.



En la Figura IV.4.a se muestran los espectros de absorción del nivel K del carbono en ambas polarizaciones, s y p, para la molécula p-AP prístina (multicapa), p-AP/Cu(110) a 25 °C y p-AP/Cu(110) a 250 °C. En dicha figura se puede observar la señal de absorción del orbital p_z (transición electrónica C-anillo, ver Figura IV.4.a) a una energía de fotón de aproximadamente 285 eV. El cálculo cuantitativo del ángulo de las moléculas (γ) con respecto a la superficie para las distintas fases de la síntesis se realiza a través de la ecuación para simetría superficial binaria desarrollada por Sthör (ver capítulo II de técnicas experimentales) [146].

Los espectros de absorción del orbital p_z (C-anillo) de las moléculas p-AP cuando forman una multicapa, en las configuraciones de polarización p y s (color verde en la Figura IV.4.a), presentan un comportamiento dicróico isotrópico para ambas configuraciones, es decir, no se observa variación de las señales de absorción con la polarización de los fotones. Tras realizar el cálculo cuantitativo, se obtiene un valor de 44° para el ángulo de la orientación de las moléculas con respecto al plano de la superficie. Este resultado se debe a que en la muestra correspondiente a la fase multicapa (del orden de 20 capas), las moléculas se encuentran colocadas de manera aleatoria sobre la superficie de Cu(110), es decir, sin ninguna orientación preferente.

Las señales de absorción del orbital p_z (C-anillo) del sistema p-AP/Cu(110) a 25 °C en las configuraciones de polarización p y s (color rojo en la Figura IV.4.a), presentan un comportamiento dicróico anisótropo entre ambas configuraciones, mostrando diferentes intensidades de las señales para las distintas polarizaciones. Como resultado se obtiene un valor de 5.6° para el ángulo que forman las moléculas con respecto el plano de la superficie.

Los espectros de absorción del orbital p_z (C-anillo) del sistema p-AP/Cu(110) a 250 °C en las configuraciones de polarización p y s (color azul en la Figura IV.4.a), presentan un comportamiento análogo al observado a 25 °C contrastando con el espectro de absorción correspondiente a la molécula p-AP prístina. Los espectros de absorción muestran que la intensidad de la señal del orbital p_z del anillo de benceno a 250 °C es máxima para la configuración de polarización p y prácticamente nula para la configuración de polarización s. Este resultado permite concluir que el orbital p_z se encuentra perpendicular al plano de la superficie y por tanto el plano del anillo de benceno está orientado de forma paralela al plano de la superficie. Como resultado se obtiene un valor de 5.4° para el ángulo de las moléculas con respecto el plano de la superficie.

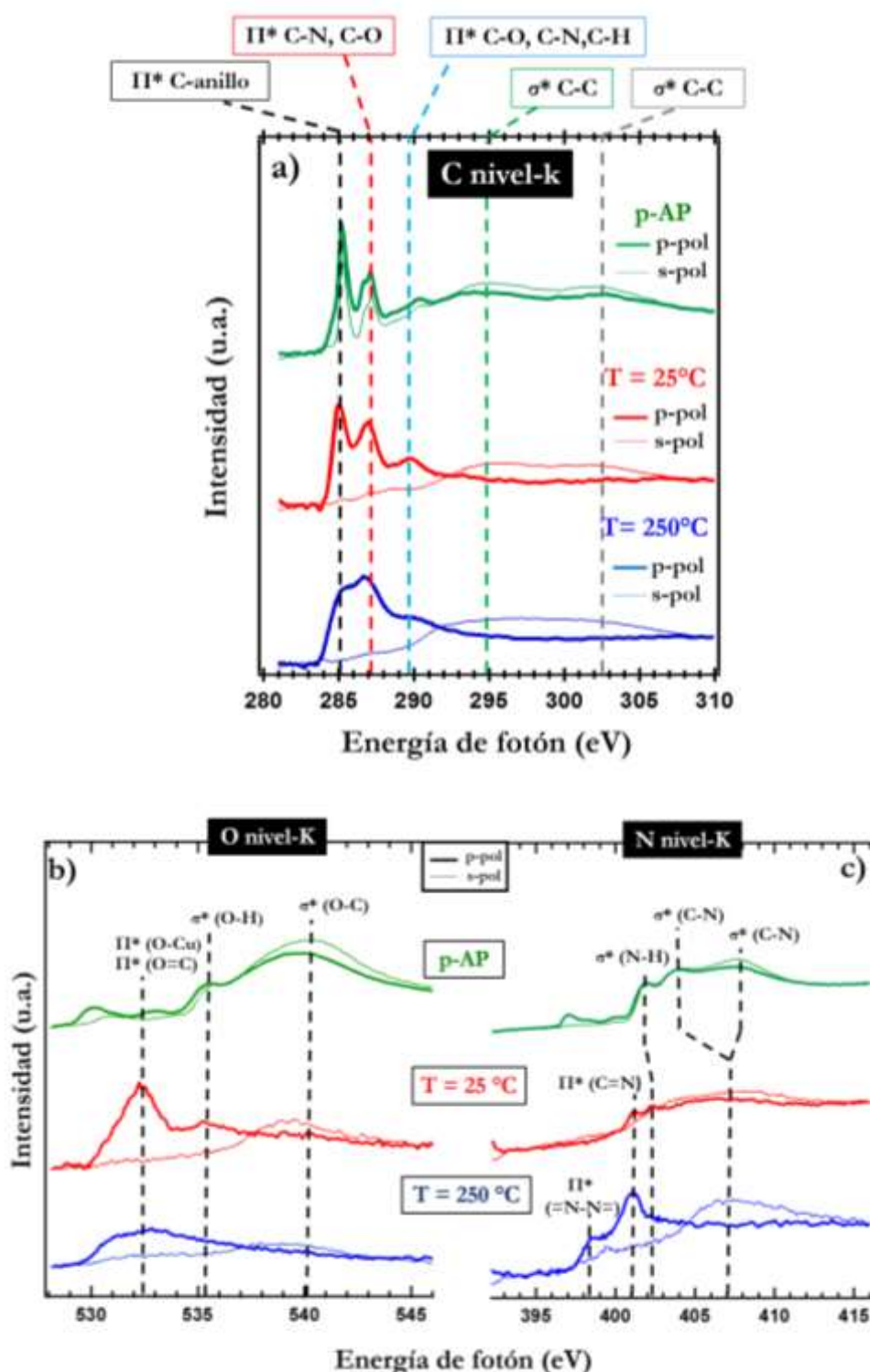
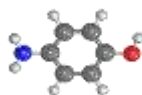
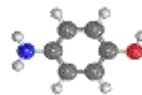


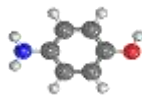
Figura IV.4. Espectros NEXAFS de absorción del nivel K del carbono, oxígeno y nitrógeno medidos para las polarizaciones s y p de las moléculas p-AP sobre Cu(110) en función de la temperatura: fase p-AP prístina (espectros de color verde), fase p-AP/Cu (110) a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (espectros de color rojo) y fase p-AP/Cu (110) a $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (espectros de color azul). En la figura se señalan las transiciones correspondientes a cada energía del fotón.



Por otro lado, el análisis de las señales de absorción en función de la energía del fotón incidente informa sobre la transición electrónica desde un orbital ocupado del nivel K a un orbital desocupado (LUMO) y, por tanto, las señales de absorción en el espectro pueden asociarse a los orbitales moleculares de un enlace específico [144]. Las asignaciones que se muestran posteriormente se han recopilado en la literatura.

Nivel K del carbono: Los espectros de absorción medidos para la molécula p-AP prístina (en la multicapa) y para el sistema p-AP/Cu(110) a 25 °C, no presentan diferencias significativas en las energías de las señales de absorción concluyendo, por tanto, que la estructura electrónica relativa al carbono de ambas fases se mantiene (aunque la orientación de las moléculas sea diferente) (ver Figura IV.4.a). Como ya se ha comentado en el capítulo III, en la región de simetría π el espectro muestra tres transiciones electrónicas. En primer lugar, a una energía de fotón de 285 eV se observa que la señal más intensa aparece asociada con la resonancia de los átomos de carbono del anillo aromático π^* (C-anillo). En segundo lugar, a 287 eV se distingue una absorción menos intensa que corresponde a los átomos de carbono ligados a los dos grupos funcionales del p-AP, π^* (C-N, C-O). Por último, la tercera transición, que aparece a 290 eV, está asociada a la resonancia de los átomos de carbono del anillo enlazados con el hidrógeno, π^* (C-H). Por otro lado, en la región de simetría σ se observan dos transiciones electrónicas a energías de 295 y 302 eV, que corresponderían con la resonancia de los enlaces carbono-carbono del anillo de benceno, σ^* (C-C) [210], [245]–[247].

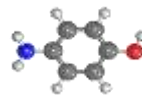
Sin embargo, en los espectros obtenidos para el sistema p-AP/Cu(110) a 250 °C se observan cambios con respecto a las fases anteriores. En primer lugar vemos un ensanchamiento de toda la región π^* que indica una hibridación con el sustrato y pérdida del carácter puramente molecular del p-AP adsorbido [203], [217]. Por otra parte, la transición correspondiente a los átomos de carbono del anillo aromático presenta una disminución en la intensidad de la señal lo que podría indicar un cambio en la naturaleza aromática del anillo. A pesar de esta disminución, la señal de absorción no desaparece, esto sugiere la presencia de un carácter aromático en la estructura. Por tanto, podemos concluir la existencia de un comportamiento parcialmente aromático del producto final de la reacción en la superficie. Esta observación discrepa con la estructura propuesta en las secciones anteriores como resultante de la reacción, la molécula QAz, ya que dicha molécula presenta una estructura quinoide y no aromática.



Nivel K del oxígeno: En la .b se muestran los espectros de absorción del nivel K del oxígeno en ambas polarizaciones, s y p, para p-AP prístino, p-AP/Cu(110) a 25 °C y p-AP/Cu(110) a 250 °C. Como se puede observar, el espectro correspondiente a la molécula p-AP prístina está dominado por la señal de dos transiciones electrónicas a los orbitales de simetría σ^* , $\sigma^*(\text{O-H})$ y $\sigma^*(\text{O-C})$, a las energías de fotón 535 eV y 539 eV, respectivamente. En la fase a 25 °C aparece una nueva transición, muy intensa y ancha en los orbitales de simetría π^* a 532 eV. Esta transición se origina por el cambio químico que sufre el oxígeno en contacto con la superficie a 25 °C, efecto que ya se había observado en los espectros de HR-XPS. Dicha transición indica por una parte el carácter π^* del enlace del oxígeno con el carbono del anillo aromático [245], como en el ejemplo del fenol/Cu(110), y por otra, la interacción de la molécula con el sustrato. A 535 eV, como en el caso de la muestra de p-AP prístina, aparece la transición que se atribuye al enlace $\sigma^*(\text{O-H})$. Si bien por XPS hemos observado que los alcoholes se deshidrogenan sobre Cu(110) a 25 °C, esta contribución indicaría la existencia de oxígeno ligado a hidrógeno a través del grupo NH o la presencia de alguna molécula precursora sin deshidrogenar. En el caso de la fase a 250 °C aparece una única señal muy ancha en la región π^* , que se atribuye al aumento de la interacción con el sustrato inducida por la transferencia de carga. Por último, la transición a 535 eV desaparece, evidenciando la total deshidrogenación del O, como se dedujo también por XPS.

El nivel K del nitrógeno: En la Figura IV.4.c se muestran los espectros de absorción del nivel K del nitrógeno en ambas polarizaciones, s y p, para p-AP prístino, p-AP/Cu(110) a 25 °C y p-AP/Cu(110) a 250 °C. El espectro de absorción para la molécula p-AP prístina presenta tres señales de simetría σ correspondientes dos de ellas a $\sigma^*(\text{C-N})$ y la otra a $\sigma^*(\text{N-H})$ (41). Para el sistema p-AP/Cu(110) a 25 °C, se observa como la intensidad de la señal de absorción en polarización p asociada a $\sigma^*(\text{N-H})$ (402 eV) disminuye por efecto de la deshidrogenación parcial del grupo amino inducida por la superficie. Como consecuencia aparece un desplazamiento de la señal $\pi^*(\text{C-N})$. Para los espectros de absorción correspondiente al sistema a 250 °C predominan dos señales en la región π , una en polarización p a 398,5 eV que corresponde con la unión entre dos átomos de nitrógeno $\pi^*(\text{N-N})$ [243] y otra señal a 399 eV en polarización s. Finalmente la señal más intensa del espectro en polarización p es una transición $1s \rightarrow \pi^*$ que se observa a 401,5 eV, la cual según la literatura correspondería al enlace ($\text{N}=\text{C}_{\text{imina}}$) [217], [247].

El resultado del análisis a partir de los espectros NEXAFS nos indica que, para ambos sistemas p-AP/Cu(110) a 25 y 250 °C, los anillos de benceno de las moléculas de QAz están

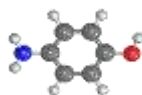


situados paralelamente al plano de la superficie de Cu(110) formando un ángulo con respecto a la superficie de aproximadamente 5,6° y 5,4°, respectivamente. Por otro lado, los espectros de absorción medidos confirman los cambios químicos observados mediante la técnica HR-XPS. Finalmente, en el caso del sistema p-AP/Cu(110) a 250 °C los espectros manifiestan un carácter parcialmente aromático en la señal de los átomos de carbono del anillo. Este resultado implica una discrepancia con la estructura quinoide de los átomos de carbono del anillo en la molécula QAz.

Con la intención de intentar aclarar dicho desacuerdo hemos realizado cálculos DFT de las distribuciones de las densidades de carga del sistema.

IV.4. Estudio teórico del sistema QAz/Cu(110)

El resultado de la combinación de las distintas técnicas experimentales nos lleva a la conclusión de que el producto final de la reacción de dimerización de las moléculas precursoras p-AP sobre la superficie de Cu(110) es la molécula QAz. Este resultado contrasta con la estructura electrónica obtenida con la técnica NEXAFS, que revela un carácter parcialmente aromático del producto final de la reacción. No obstante, hay que tener en cuenta que la adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies metálicas puede dar lugar, dependiendo de la naturaleza de la intercara metal-orgánica, a procesos de transferencia de carga que inducen una redistribución de la carga en la molécula. Esto origina cambios estructurales tanto deformaciones estructurales en la molécula como en los átomos de la superficie metálica, que dan lugar a variaciones en las propiedades electrónicas a consecuencia del balance de carga en el sistema. Este efecto puede contribuir a explicar la contradicción observada (“azo” vs “azina”). Por tanto, con objeto de estudiar el proceso de transferencia de carga y sus consecuencias se ha caracterizado la intercara metal-orgánica del sistema QAz/Cu(110) a través de cálculos teóricos basados en primeros principios que fueron realizados dentro del grupo ESISNA por los doctores José Ignacio Martínez y Pedro de Andrés.



IV.4.4. Descripción del modelo geométrico optimizado del sistema QAz/Cu(110) y simulación de las imágenes de STM/nc-AFM

Por medio de cálculos DFT se ha buscado la configuración geométrica optimizada del sistema QAz/Cu(110) utilizando para el modelo la información obtenida experimentalmente. Se utilizó el código de ondas planas QUANTUM ESPRESSO [181]

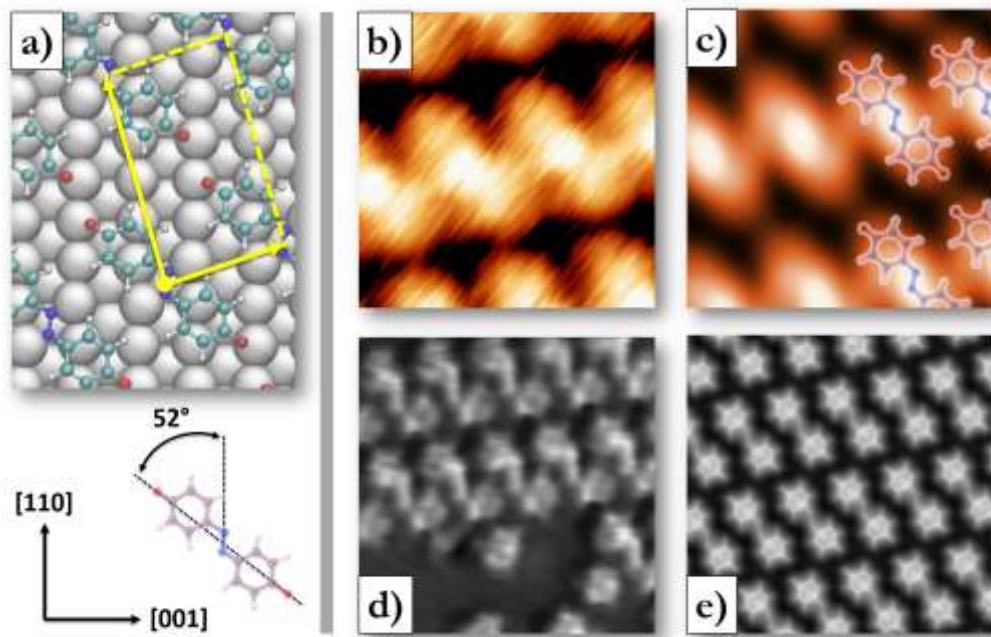
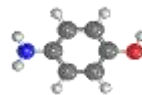


Figura IV.5. Simulaciones: a) Representación de la geometría optimizada por DFT de las moléculas QAz sobre la primera capa de Cu (110). En amarillo se muestra la celda unitaria. En la parte de abajo se muestra el ángulo del eje de simetría principal de la QAz (de un oxígeno a otro de la estructura) con respecto la dirección $[\bar{1}10]$ del sustrato. b) Imagen experimental de RT-STM de QAz/Cu(110). Parámetros: $V_b = +1,35$ V e $I_t = 0,031$ nA. c) Simulación de la imagen STM bajo las mismas condiciones experimentales que (b). d) Imagen experimental de fuerza del desplazamiento de la frecuencia con una punta funcionalizada a 5 K. e) Simulación de imagen AFM de la configuración optimizada de QAz/Cu(110).

La configuración geométrica optimizada (ver Figura IV.5.a) resultante de los cálculos DFT muestra que la molécula QAz presenta una distancia media con respecto a la superficie de 2,2 Å. Esta distancia de adsorción implica que la molécula QAz está quimisorbida y por lo tanto la interacción entre molécula y superficie implica una hibridación entre los niveles energéticos moleculares y las funciones de onda del metal. Además, las posiciones de los dos anillos de benceno de la molécula QAz sobre el sustrato son esencialmente simétricas mostrando una ligera inclinación de los anillos con respecto al sustrato de 4,5°. Este ángulo



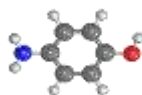
concuierda razonablemente bien con el valor de $5,6^\circ$ obtenido mediante la técnica de NEXAFS.

Se realizaron las simulaciones de las imágenes obtenidas mediante la técnica STM y nc-AFM [177], [182]–[184], [248], [249]. Al comparar las imágenes simuladas de la geometría optimizada de las moléculas QAz sobre Cu(110) con las imágenes medidas experimentalmente (ver Figura IV.5) vemos que ambas imágenes concuerdan tanto desde el punto de vista estructural como electrónico. La similitud entre ambas confirma que la reacción de dimerización entre dos moléculas p-AP sobre Cu(110) da lugar a la formación de la molécula QAz.

IV.4.5. Descripción teórica de las propiedades electrónicas del sistema QAz/Cu(110)

A partir de la configuración del modelo geométrico espacial optimizado del sistema QAz/Cu(110) se analizaron sus propiedades electrónicas. En primer lugar, se realizó un análisis comparativo de las distribuciones de la densidad de carga espacial simuladas de la molécula QAz prístina (en fase gaseosa) y del sistema QAz/Cu(110) (ver Figura IV.6). Se observa un cambio significativo de la distribución de la densidad de carga espacial en ambos casos. La Figura IV.6.c muestra los mapas de color de la distribución de la densidad de carga superficial de la molécula QAz prístina y dicha molécula sobre la superficie de Cu(110) optimizada. La densidad de carga de la QAz prístina (en fase gas) se localiza en los enlaces dobles de la estructura, es decir entre los átomos de carbono *orto* y *meta* del anillo y en el enlace entre el carbono del anillo y el nitrógeno. Sin embargo cuando la QAz se adsorbe sobre la superficie de Cu(110) se produce una deslocalización de la carga a lo largo de la molécula.

Con objeto de estudiar el origen del cambio de las distribuciones de carga analizamos la intercara metal-orgánica, en particular, la diferencia de densidad de carga promediada en el plano del sistema QAz/Cu (110) en función de la dirección *z*, desde el interior del sustrato al nivel de vacío (ver Figura IV.6.a). De los cálculos se observa una reorganización de la carga significativa en la intercara del sistema QAz/Cu(110). Por una lado existe una disminución de la densidad electrónica localizada en la capa superior del sustrato Cu(110). Esta disminución de carga se compensa ligeramente con una acumulación de carga en la segunda capa de átomos de Cu del sustrato. Por otro lado, se observa un incremento de la densidad electrónica en el plano basal de la molécula QAz, que indica que la molécula acepta carga. El



IV. Formación de enlace tipo “azina” entre moléculas de p-AP sobre Cu(110)

cálculo de la integración de la diferencia de densidad de carga de la transferencia del sustrato a la molécula QAz resulta en un valor de la carga electrónica neta de $1,21 e^-$ por molécula.

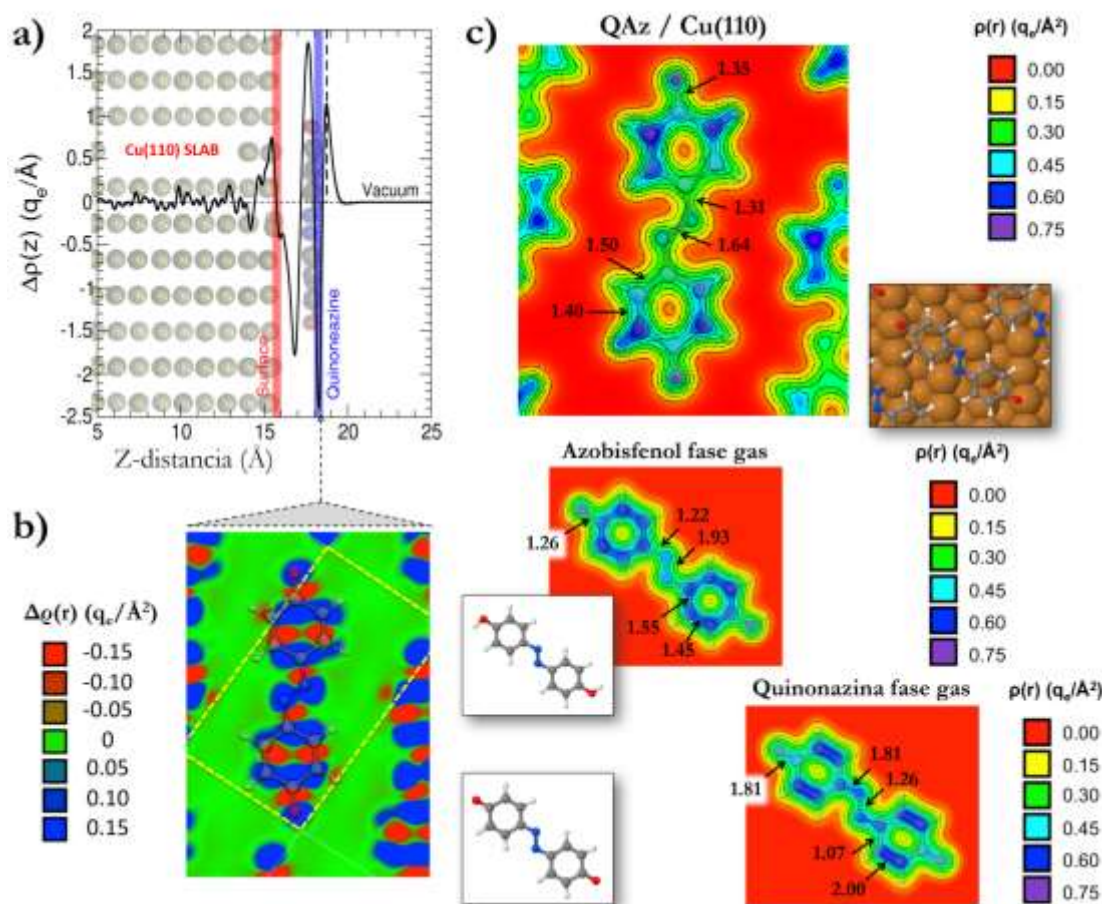
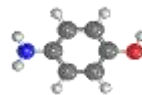


Figura IV.6. a) Cálculo de la diferencia de densidad de carga promediada en el plano, $\Delta\rho(r)$ en unidades $q_e\text{\AA}^{-1}$, para la configuración optimizada QAz/Cu(110) a lo largo de la dirección z. Las líneas verticales roja y azul indican las posiciones promedio en z, para la capa superior de Cu y la molécula plana. b) Mapa de color en el plano xy para $z = 0,6 \text{ \AA}$ de la diferencia de la densidad de carga superficial para la configuración optimizada QAz/Cu(110) con respecto la QAz prístina, $\Delta\rho(r)$ en unidades $q_e\text{\AA}^{-2}$. c) Mapas de colores en el plano xy para $z = 1 \text{ \AA}$ de la densidad de carga superficial, $\rho(r)$ en unidades $q_e\text{\AA}^{-2}$, para la configuración optimizada QAz/Cu(110), la molécula ABP prístina y la molécula QAz prístina. En los tres casos se han incluido las distancias de enlace calculadas a través los órdenes de enlace de Pauling.

La transferencia de carga desde el sustrato induce una redistribución de carga intramolecular en la molécula QAz. La densidad de carga ganada se redistribuye en la molécula QAz como se muestra en la imagen de la Figura IV.6.b a través de un “mapa de color” 2D resultante de la simulación computacional. El mapa identifica las zonas espaciales donde hay ganancias (áreas de color azul) o pérdidas de la densidad de carga (áreas de color



rojo) como consecuencia de la formación de la intercara QAz/Cu(110) con respecto la QAz prístina.

El “mapa de color” indica que:

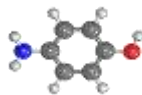
- i. Hay una migración de la densidad de carga electrónica del enlace C-O hacia los átomos de oxígeno que se encuentran en los extremos de la molécula QAz.
- ii. La densidad de carga electrónica localizada en la molécula QAz prístina entre los enlaces C-N migra al enlace entre los dos átomos de nitrógeno, N-N.
- iii. Finalmente, la densidad de carga electrónica de los enlaces C=C de los anillos de carbono migra hacia los enlaces más cercanos a los átomos de N y los átomos de O, recuperando parcialmente la aromaticidad química en ambos anillos de la molécula en la superficie.

Este análisis explica, por tanto, la presencia del comportamiento aromático de la molécula QAz sobre la superficie Cu(110) a través de la redistribución de la densidad de carga originando un carácter tipo “azo” entre los átomos de nitrógeno.

Para profundizar en ello, se han estudiado los cambios estructurales que se producen en las distancias de los enlaces intramoleculares de la QAz como consecuencia de las migraciones de las densidades de carga observadas. Por una parte, del modelo geométrico obtenido se observa que, debido a la fuerte interacción entre los átomos de nitrógeno de la molécula con el sustrato, los átomos de cobre más próximos experimentan una fuerza de atracción desplazándose hacia los átomos de nitrógeno y saliendo del plano de la superficie un valor de 0,2 Å.

Por otra parte, a partir del modelo geométrico obtenido se han medido las distancias intramoleculares entre los enlaces de la QAz. La distancia del enlace N-N es de 1,31 Å, del enlace C-O es de 1,34 Å y del enlace C-N es de 1,39 Å. Para cuantificar numéricamente el reordenamiento intramolecular de la densidad de carga se realiza un análisis de los órdenes de enlace de Pauling. Este enfoque es ampliamente utilizado [250], [251] y se basa en el supuesto de que el orden de enlace varía exponencialmente con la distancia de enlace.

Mediante este análisis se han determinado los órdenes de enlace de los enlaces más representativos para el caso de la configuración optimizada QAz/Cu(110), para la molécula QAz prístina y para su correspondiente forma resonante con estructura tipo “azo”, la molécula ABP prístina. El resultado se muestra en la Figura IV.6.c. Al comparar los órdenes de enlace para los tres sistemas se deduce que hay un cambio de dichos órdenes cuando la molécula QAz se adsorbe sobre Cu(110). Por otra parte, se observa que dichos órdenes de



enlace son similares a los de la molécula ABP, que posee la estructura tipo “azo”. Este resultado demuestra que desde un punto de vista tanto electrónico, por su carácter aromático, como estructural, por la distorsión de las distancias de enlace, la molécula QAz sobre Cu(110) modula la carga adicional como consecuencia de la transferencia de carga desde el sustrato, estabilizándose como su correspondiente estructura “azo”.

Finalmente, el cálculo de la estructura de la intercara y de las distancias perpendiculares de la molécula respecto al sustrato corrobora la evidencia experimental observada con NEXAFS de que la molécula se encuentra prácticamente plana en la superficie. Este hecho contrasta con el de otras intercara metal-orgánicas que presentan una fuerte transferencia de carga del sustrato a la molécula, como por ejemplo el sistema TCNQ/Cu(100) o las porfirinas, que presentan una distorsión de su geometría molecular fuera del plano en la superficie, debido al efecto de la redistribución de carga electrónica con respecto sus respectivas geometrías en fase gaseosa. En nuestro sistema, la molécula QAz es capaz de redistribuir la carga electrónica donada por la superficie simplemente modulando su carácter electrónico de “azina” hacia el de su tautómero “azo”.

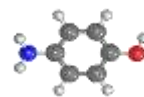
IV.5. Conclusiones

A partir de la estrategia de síntesis en superficie cuando depositamos moléculas p-AP sobre Cu(110) se activa mediante un proceso térmico la reacción de dimerización entre las moléculas precursoras induciendo un acoplamiento entre los átomos de nitrógeno tipo “azina”. El producto final es la formación de una estructura auto-ensamblada ordenada de moléculas QAz sobre la superficie de Cu(110).

La combinación de la naturaleza de la molécula QAz con la de la superficie Cu(110) origina un proceso de transferencia de carga desde el sustrato a la molécula QAz. Dicha molécula captura aproximadamente 1,2 electrones que originan una fuerte reorganización de la carga intramolecular. La reorganización de la carga conduce a la recuperación parcial del carácter aromático de los anillos de benceno que induce un carácter tipo “azo” en el enlace entre los átomos de nitrógeno, N-N, como se confirma en el análisis de los órdenes de enlace de Pauling.

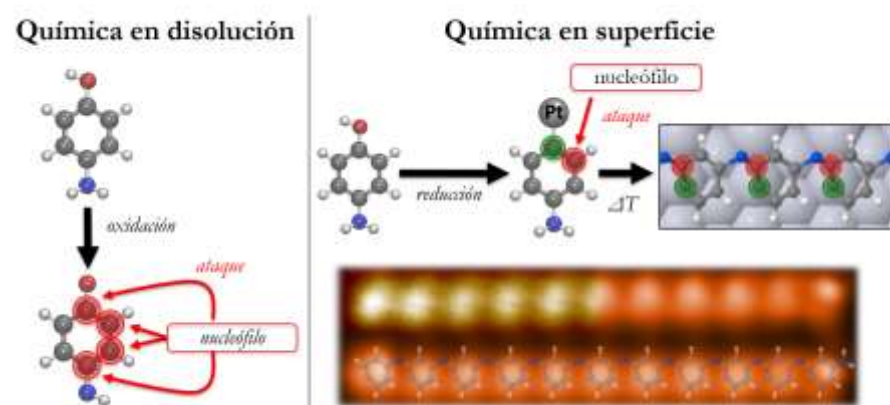
La fuerte interacción entre la molécula y la superficie, además de la formación de la estructura ordenada auto-ensamblada, es necesaria para una transferencia de carga eficiente.

El uso de esta estrategia de síntesis en superficie sugiere por una parte una ruta de síntesis prometedora para la formación de electrodos híbridos metal-orgánicos. Por otra parte, este

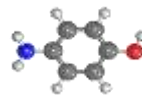


resultado demuestra el potencial del uso de esta estrategia de síntesis en superficie para fabricar “à la carte” heteroestructuras orgánicas.

V. Formación de oligómeros de polianilina sobre Pt(111)



En este capítulo se analiza el comportamiento físico-químico de la molécula precursora **p-AP** sobre la superficie de **Pt(111)** en función de la temperatura. El mecanismo de reacción y las propiedades electrónicas del sistema se investigan mediante diferentes técnicas complementarias de superficie tales como LT-STM/NC-AFM, STS, HR-XPS, combinadas con cálculos de primeros principios. Los resultados demuestran que la superficie de Pt(111) induce una reacción de adición atípica de Michael generando la reacción de polimerización entre las moléculas p-AP. El mecanismo de polimerización se realiza a través de un proceso de dos etapas. En la primera etapa, se produce la reacción de reducción de las moléculas p-AP. En la segunda etapa, al aumentar la temperatura, se activa el mecanismo de acoplamiento de las moléculas desoxigenadas generando oligómeros unidimensionales, 1D, de *meta*-polianilina (m-PANI). Este trabajo demuestra la capacidad de las superficies para modificar las rutas sintéticas bien establecidas hacia la síntesis de nuevas macroestructuras covalentes sin el uso de sustituyentes halogenados.

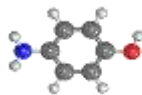


V.1. Introducción

Uno de los principales retos en el campo de la síntesis en superficie es el control del acoplamiento entre los precursores moleculares para obtener las estructuras moleculares deseadas. En este sentido, la reacción de tipo Ullmann es actualmente la metodología más utilizada porque permite el acoplamiento entre los diferentes precursores moleculares de forma selectiva y eficiente, y directamente sobre la superficie. Recientemente, la aplicación de esta metodología ha conseguido la obtención de polímeros unidimensionales y de nanotiras de grafeno con precisión atómica [60], [252]–[257]. A pesar de los éxitos conseguidos con esta metodología, existen varios inconvenientes como son: la contaminación y “envenenamiento” de la superficie por el halógeno liberado en la reacción de acoplamiento y la necesidad de disponer de precursores modificados de forma selectiva con halógenos [61], [62]. Por otra parte, uno de los mayores atractivos que presenta la síntesis en superficie es la capacidad de desarrollar nuevas rutas de reacción para la producción de estructuras altamente controladas que no son posibles a través de la química orgánica estándar en disolución u otras estrategias.

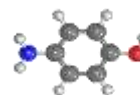
En este capítulo presentamos una nueva ruta de reacción, que no existe en disolución, y que resuelve el problema de la necesidad de disponer de precursores halogenados para inducir el acoplamiento covalente entre las unidades moleculares. Con este fin se utilizan las propiedades catalíticas de la superficie para inducir la reacción atípica de Michael que produce la polimerización de las moléculas. Como resultado demostramos que la utilización de esta nueva ruta de reacción presenta la novedad de conseguir la síntesis de oligómeros de meta-polianilina (m-PANI) directamente sobre una superficie de Pt(111).

Las PANIs, son polímeros conjugados pertenecientes a la familia de los polímeros orgánicos conductores [258], [259] y presentan la facilidad de revertir su carácter electrónico y la capacidad de modificar su conductividad eléctrica a través de elementos dopantes, así como una buena estabilidad ambiental. Por estas ventajas, estos polímeros han atraído una gran atención tanto científica como tecnológica durante la última década [260]. En concreto, cadenas lineales de PANI sintetizadas en posición *meta*, m-PANI, presentan propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente, y han sido propuestas para construir dispositivos que permitan el transporte de spin en el campo de la espintrónica [261]–[264]. Actualmente los métodos más utilizados para la síntesis de las PANIs son la polimerización electroquímica del precursor anilina en presencia de dopantes y la polimerización química en presencia de agentes oxidantes [265]–[270].

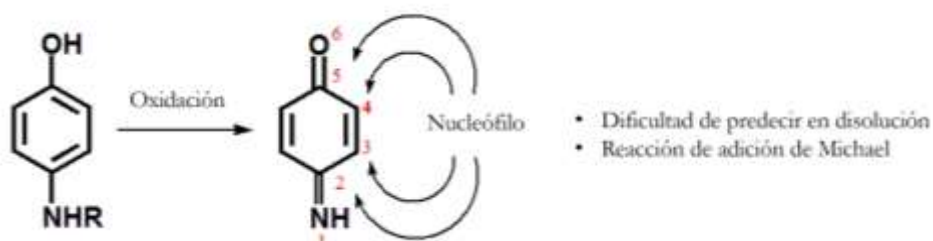


En nuestro caso, hemos desarrollado una nueva ruta de reacción en superficie para la síntesis de m-PANI mediante el acoplamiento covalente de hasta 12 unidades de monómeros moleculares. Esta síntesis se ha realizado por medio de la activación térmica de las moléculas p-AP sobre la superficie de Pt(111). La primera etapa de la síntesis de la m-PANI consiste en la reducción de la molécula p-AP para obtener su correspondiente anilina. En química de disolución, las p-benzoquinonas y las p-benzoquinona-iminas son unidades estructurales muy útiles para la síntesis de una amplia variedad de compuestos, desde la síntesis de productos naturales hasta en la aplicación de polímeros como son las PANIs [271]. En nuestro trabajo hemos obtenido estas especies moleculares mediante la reducción de la molécula p-AP sobre una superficie de Pt(111) en vez de utilizar directamente los precursores habituales que son los derivados de hidroquinona. La segunda etapa consiste en el acoplamiento covalente de estas unidades moleculares a través de una reacción atípica de Michael. En la reacción de Michael [272], [273] el acoplamiento se produce en las posiciones 2, 3, 4 y 5 de sus átomos de carbono (Esquema V.1.a) siendo muy difícil predecir donde [274]. Sin embargo, sobre una superficie de Pt(111), hemos probado que la reacción ocurre de forma selectiva en la posición 4 de la molécula desoxigenada (Esquema V.1.b).

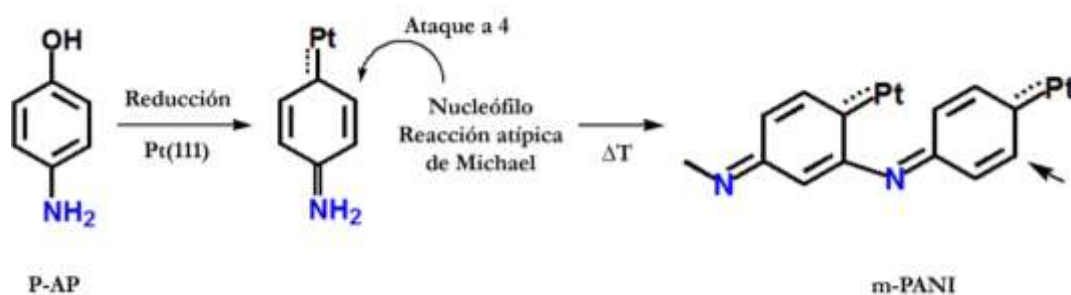
En este trabajo se muestra que la molécula p-AP sobre la superficie de Pt (111) a temperatura ambiente se oxida y se orienta a la posición espacial adecuada de modo que posteriormente por medio de una activación térmica se produce la desoxigenación (reducción) completa y como consecuencia la reacción atípica de Michael entre las unidades moleculares dando lugar a la m-PANI según se muestra en el Esquema V.1.b. Los resultados experimentales muestran, por un lado, el papel esencial de la superficie, induciendo este tipo de mecanismo de reacción atípico. Así mismo se ha observado que esta reacción de acoplamiento se detiene en aproximadamente 10 unidades del monómero debido al estrés acumulado en la estructura. En definitiva, se describe el mecanismo de acoplamiento en superficie a partir de precursores no halogenados con una configuración *para*, los cuales se acoplan en una configuración *meta* para formar oligómeros unidimensionales. Este tipo de reacciones, en las que la posición de ataque es diferente de la posición activada son muy poco frecuentes, y sugieren que existen nuevos mecanismos no descritos hasta el momento.



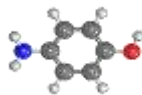
a) Química en disolución: p-benzoquinona-imina: especies multireactivas



b) Química en superficie: Adición atípica de Michael



Esquema V.1: Comparación de la adición de Michael a) en solución: oxidación de la molécula p-aminofenol a p-benzoquinona y sus posibles puntos de ataque nucleófilo, b) en superficie: en la primera etapa se produce la reacción de reducción del precursor y en la segunda etapa se activa un tipo de adición atípica de Michael dando lugar a la síntesis de m-PANI. Las líneas discontinuas indican la interacción con un átomo de la superficie.



V.2. Experimentos realizados

Los experimentos realizados tienen como objetivo el análisis del comportamiento físico-químico de las moléculas p-AP sobre la superficie de Pt(111) y la caracterización del producto final que se genera mediante este proceso de síntesis en superficie. En este estudio se emplean diferentes técnicas experimentales, incluyendo las basadas en radiación sincrotrón (descritas en el capítulo II), así como cálculos teóricos de primeros principios. Esta combinación de herramientas nos permite obtener una descripción completa y consistente del mecanismo de acoplamiento de la reacción química que sucede en la superficie, así como de las propiedades electrónicas del material final.

Las medidas experimentales de LT-STM/STS y LT-STM/nc-AFM se han desarrollado en el laboratorio de microscopías avanzadas (LMA) en la universidad de Zaragoza. Los experimentos de XPS se desarrollaron en las instalaciones del sincrotrón ELETTRA (Trieste, Italia), en la línea SUPERESCA (ver capítulo II).

V.3. Resultados experimentales de la activación térmica de p-AP sobre Pt(111)

V.3.1. Estudio estructural mediante STM/nc -AFM

El comportamiento de las moléculas p-AP sobre la superficie de Pt (111) a temperatura ambiente se describió previamente en el capítulo III, donde se mostró la formación de una capa molecular parcialmente ordenada [66]. Las imágenes de LT nc-AFM/STM obtenidas después de realizar la deposición de las moléculas p-AP sobre la superficie de Pt(111) a una temperatura de 200 °C se muestran en la Figura V.1. Estas imágenes revelan la formación de cadenas lineales homogéneas que están constituidas por el acoplamiento de unidades moleculares uniformes. El número de estas unidades moleculares, monómeros, en cada cadena varía entre 3 y 12 unidades, donde cada una de dichas unidades se asigna por su tamaño a una molécula precursora p-AP. Estas cadenas lineales presentan una orientación de 30° respecto a las principales direcciones cristalográficas del Pt(111), mostrando una periodicidad promedio de $4,6 \pm 0,1$ Å y una anchura de 7 Å. Estos valores se han obtenido estadísticamente a partir de la medida de cientos de oligómeros en distintas imágenes de LT-STM como la que se muestra en la Figura V.1.a.

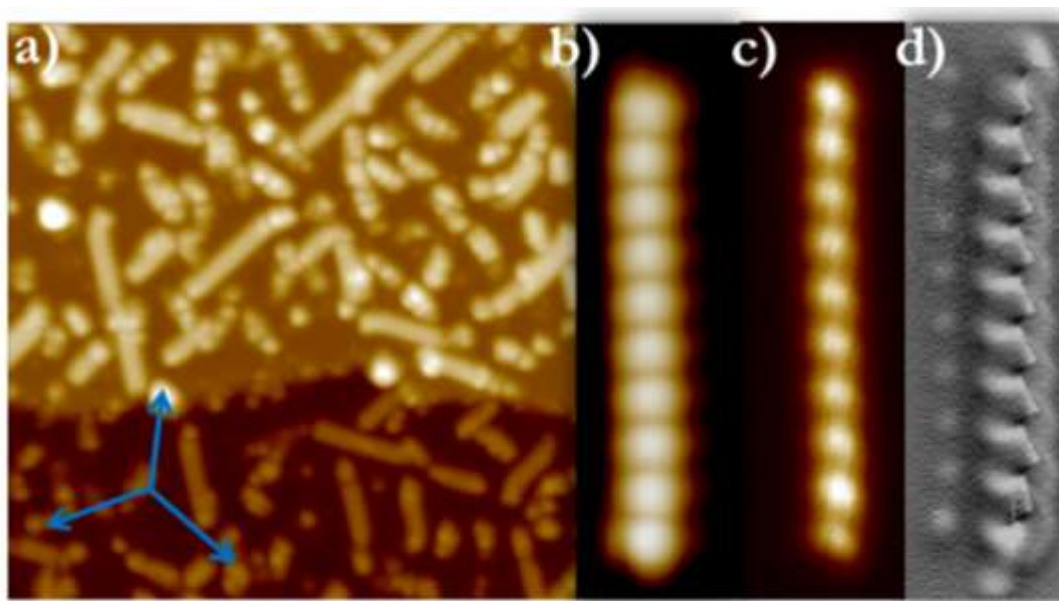
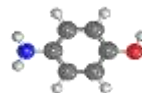
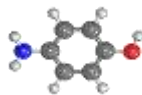


Figura V.1: Imágenes LT-STM/nc-AFM de los oligómeros PANI que resultan de la evaporación de las moléculas de pAP sobre Pt (111) a 200 °C. a) Imagen de STM ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) de corriente constante a 5 K con $V_b = 1,2 \text{ V}$ y $I_t = 20 \text{ pA}$. En color azul se representan las principales direcciones cristalográficas del monocristal Pt(111). b) Imagen STM ($6 \times 2 \text{ nm}^2$) de corriente constante a $V_b = 0,1 \text{ V}$ y $I_t = 20 \text{ pA}$. c) Imagen STM ($6 \times 2 \text{ nm}^2$) de altura constante registrada después de la imagen b) (regulada a $0,1 \text{ V}$, 20 pA y $\Delta z = -0,5 \text{ \AA}$). d) Imagen nc-AFM del desplazamiento de la frecuencia ($6 \times 2 \text{ nm}^2$) medida a altura constante con una punta funcionalizada con CO. Esta cadena está formada por 10 moléculas de p-AP (sensor qplus: frecuencia de resonancia 23.37 KHz, valor $Q = 23793$, amplitud de oscilación $1,05 \text{ \AA}$, regulada a $0,1 \text{ V}$ y 20 pA en el centro del lóbulo de una cadena y medida a 5 mV , $\Delta z = -2,7 \text{ \AA}$).

Las Figura V.1.b, c y d, muestran en detalle una de las cadenas lineales compuesta por 10 unidades de monómeros moleculares. Es importante destacar que todos los monómeros en las cadenas tienen un aspecto similar, lo que indica que tienen la misma estructura local. La Figura V.1.b muestra la imagen de STM, obtenida en modo corriente constante, donde los monómeros de la cadena se observan como repeticiones de lóbulos elípticos brillantes. Sin embargo, la Figura V.1.c muestra la imagen de STM, obtenida en modo altura constante, donde los monómeros de la cadena se observan como repeticiones de lóbulos redondos brillantes. Con objeto de mejorar la resolución intramolecular de la estructura de las cadenas lineales, se realizó una imagen nc-AFM la cual se muestra en la Figura V.1.d. La imagen muestra el desplazamiento de la frecuencia de resonancia originada por la fuerza de interacción entre la cadena y una punta funcionalizada con una molécula de CO. Esta imagen de frecuencia resuelve los lóbulos observados en las imágenes de STM como formas



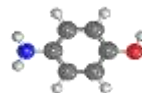
hexagonales inclinadas. Por tanto, atribuimos cada lóbulo hexagonal a un anillo de benceno originario de una molécula p-AP. Es de señalar que cuando la punta funcionalizada está cerca de la muestra, en el dominio de la fuerza repulsiva, se observa que aparecen algunas protuberancias redondeadas. Aunque no tenemos ninguna explicación para ellas, podrían ser átomos de platino fuera del plano que se originan como consecuencia de la fuerte interacción entre los monómeros moleculares y la superficie. Finalmente observamos que tanto en el borde superior como en el inferior de la imagen del desplazamiento de frecuencia aparece una protuberancia, no visible en las imágenes de STM de corriente/altura constante.

V.3.2. Estudio químico mediante HR-XPS

Para conocer la naturaleza química de los oligómeros obtenidos, hemos estudiado las transformaciones químicas que ocurren en los niveles internos de las regiones C 1s, N 1s y O 1s en función de la temperatura con la técnica HR-XPS. En este experimento, la molécula precursora p-AP se ha evaporado sobre la superficie de Pt(111) a -190 °C. A continuación la muestra p-AP/Pt(111) se ha calentado gradualmente 0,5 °C/s hasta alcanzar una temperatura de 750 °C. Durante el proceso de calentamiento se han registrado las señales de fotoemisión lo que da lugar a una imagen 2D de las distintas regiones (ver parte superior de la Figura V.2). La tasa de adquisición promedio fue de aproximadamente 12 segundos por espectro. Este modo de medida se denomina “fast XPS” [275].

El resultado de estas medidas se muestra en la Figura V.2. Aunque las temperaturas absolutas generalmente se sobreestiman en este tipo de experimentos debido a consideraciones cinéticas (el sistema no tiene tiempo para termalizarse), estas imágenes son muy útiles para determinar a simple vista las regiones de temperatura donde se producen las transformaciones químicas. En ella se distinguen tres fases distintas, señaladas como A, B y C, correspondientes a tres estados químicos diferentes. Para analizar la formación del polímero se han medido independientemente los espectros de fotoemisión a 25 °C y 250°C con objeto de obtener con mayor precisión las energías de ligadura en la transición de la fase A a la B y de la B a la C, respectivamente (ver Figura V.2).

Para tener una referencia absoluta de energías de ligadura, hemos depositado multicapa de material a -192 °C, que nos da información sobre las moléculas p-AP intactas. Podemos observar una energía de ligadura de 399,6 eV para el grupo amino, una energía de ligadura de 532,8 eV para el grupo alcohol y 284,7 y 285,9 eV para el C 1s. Para esta muestra, cabe



esperar que se haya producido un desplazamiento de las emisiones hacia energías de ligadura más altas, unos 0,5 eV, debido a la carga del sistema [40], [66].

La segunda fase oscila entre 0 °C y 200 °C. En esta fase la interacción del grupo alcohol con la superficie induce la reacción de deshidrogenación y aparecen dos señales de fotoemisión nuevas. La mayoría de las especies presentan una fuerte interacción con la superficie (energía de ligadura de 530,3 eV para O 1s) a través de la posición 6 (Esquema V.1). El resto de especies adopta una estructura tipo quinona ($\text{Ph}=\text{O}$) según su energía de ligadura de 530,9 eV para O 1s [154], [212], [276]. Por otro lado, en la mayoría de las especies permanece el grupo amino intacto, con una energía de ligadura de 399,35 eV para N 1s, mientras que una minoría de las moléculas presentan especies de nitrógeno parcialmente deshidrogenado (energía de ligadura de 399,9 eV) [277]. Comparando las imágenes de STM con las mediciones de XPS en este rango de temperatura, se puede inferir que las moléculas individuales que se encuentran en la superficie corresponden a una fase intermedia existente antes de que ocurra cualquier reacción química de acoplamiento entre ellas.

Finalmente, a temperaturas superiores a 200 °C se forman cadenas lineales a través del acoplamiento covalente entre las moléculas activadas, como se puede observar en las imágenes de STM de la Figura V.2. Los espectros de XPS muestran que el oxígeno se elimina completamente de la superficie, dejando una contribución insignificante a 533 eV, muy probablemente debido al CO adsorbido (hay que señalar que las medidas de XPS se realizan a -190 °C) o a una contaminación de la superficie. Por otro lado, se observan dos contribuciones para los niveles internos de la región N 1s, ubicadas a energías de ligadura de 399,8 y 397,6 eV. Ambos resultados sugieren que las cadenas lineales están compuestas de unidades arilo unidas por átomos de nitrógeno, es decir, presentan estructura típica de las PANIs. Dependiendo del grado de hidrogenación del nitrógeno, de su estado de oxidación, los monómeros moleculares que forman las cadenas de PANI pueden tener dos tipos de unidades estructurales: unidades imina quinoide, en las cuales el nitrógeno está totalmente deshidrogenado y los grupos arilos presentan estructura quinoide ($\text{Ph}=\text{N}-\text{Ph}$), o unidades amina benzenoide (aril amina), las cuales el nitrógeno está hidrogenado y los grupos arilos presentan estructura aromática ($\text{Ph}-\text{NH}-\text{Ph}$).

En diferentes estudios relacionados con las polianilinas, se demuestra que estas formas estructurales pueden distinguirse según la energía de ligadura del espectro de fotoemisión. La forma imina quinoide presenta en la literatura una energía de ligadura entre 398 y 398,9 eV [40], [278]–[280].

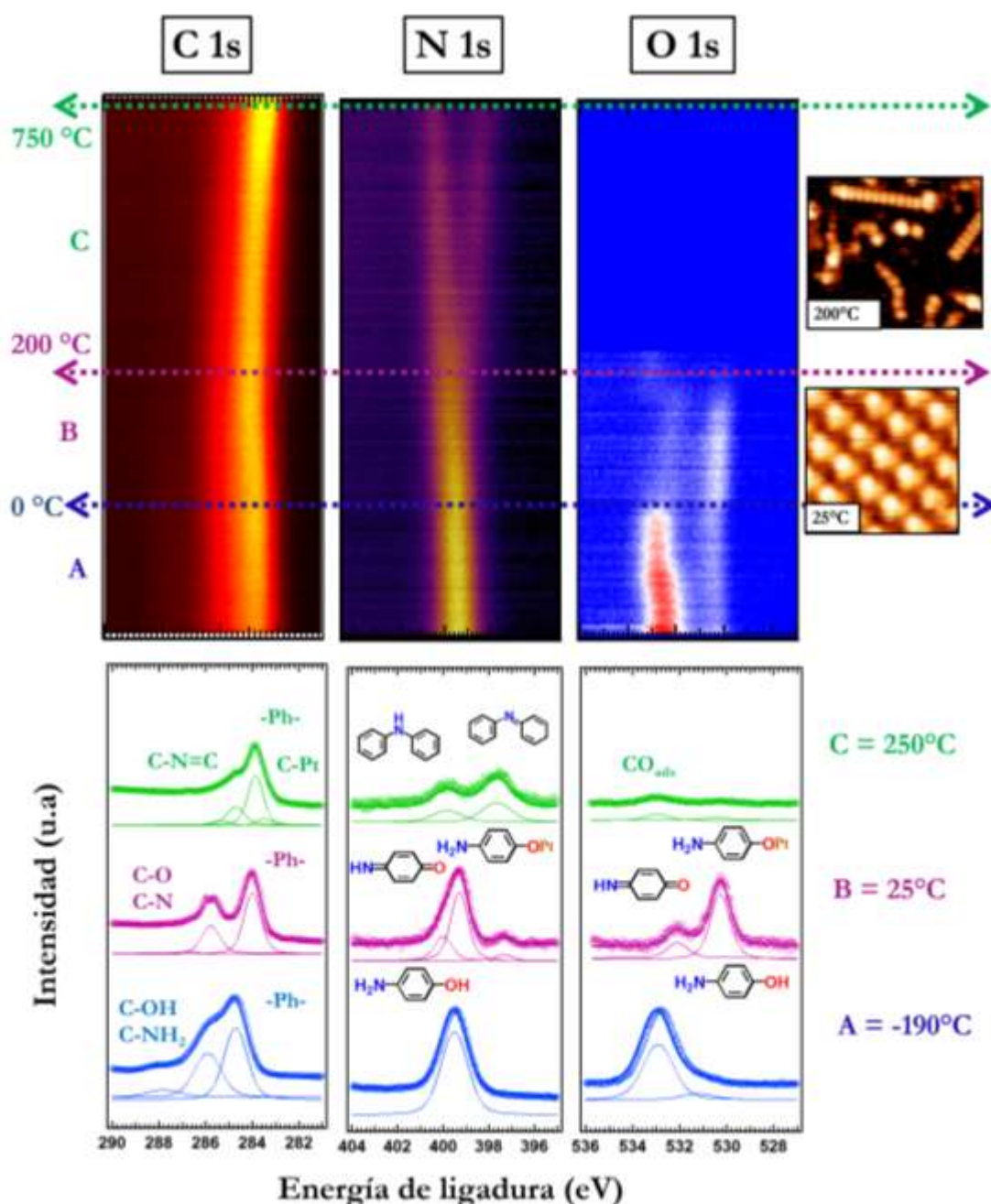
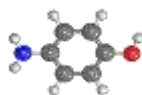
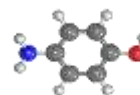


Figura V.2: Espectros de fotoemisión correspondientes al sistema p-AP/Pt(111) en función de la temperatura de la superficie. Parte superior: “fast-XPS” de C 1s, N 1s y O 1s en función de la temperatura. La escala de las imágenes varía para N 1s y C 1s desde la señal menos intensa en negro hasta la más intensa en amarillo, mientras que para O 1s varía desde el menos intenso en azul hasta el más intenso en color rojo. Se observan tres regiones diferentes (A, B, C). En el lado derecho: imágenes STM típicas para estas regiones. Parte inferior: espectros de XPS de los niveles internos C 1s, N 1s y O 1s de alta resolución para una multicapa y las regiones B y C observadas en el panel superior. Cada subespectro resultante del análisis de ajuste está relacionado con la contribución de cada especie química formada en la superficie durante el calentamiento de -190 °C a 750 °C.



La señal principal observada en nuestro experimento, presenta una energía de ligadura de 397,6 eV, lo que correspondería a la estructura imina quinonoide aunque este valor es menor de lo esperado. La diferencia puede atribuirse a la redistribución de la carga debido a la interacción con la superficie. La otra señal, menos intensa, corresponde con la estructura benzenoide (aril amina) que según la literatura varía en el rango energías de ligadura de 399,9 y 399,3 eV [40], [278]–[280].

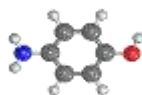
La señal de fotoemisión del nivel interno del C 1s presenta dos contribuciones a energías de ligadura de 283,4 y 284,8 eV, que pueden atribuirse a los enlaces que se han formado $C_{\text{anillo}}\text{-Pt}$ y C-N-C, respectivamente. La primera de estas señales muestra que los precursores que han perdido los átomos de oxígeno han reaccionado con la superficie en la posición 5 de la molécula (ver Esquema V.1).

Por tanto, el análisis XPS de los niveles internos del O 1s, N 1s y C 1s indica que los oligómeros representados en la Figura V.2 corresponden a la estructura PANI, con una coexistencia de ambas unidades estructurales típicas de las PANIs con enlaces de unión de tipo imina (C=N-C) y amina (C-NH-C).

De la Figura V.2 se puede hacer un análisis de las intensidades normalizadas a su sección eficaz para las distintas temperaturas. Los resultados se muestran en la tabla V.1, donde se observa claramente como la reducción del p-AP a la forma de anilina se produce en la región de la fase C, mientras que en las regiones de las fases A y B la estequiometría molecular se mantiene.

Tabla V.1: Relación de intensidades normalizadas al área total de los elementos en la figura anterior para las temperaturas más relevantes. La última fila muestra la estequiometría derivada de esos valores. Las señales se normalizaron al flujo y a la sección eficaz a sus respectivas energías de fotón.

| | Multicapa | 25 °C | 150 °C | 250 °C |
|--------------|-----------|-----------|-----------|---------|
| N/C | 0,20 | 0,16 | 0,16 | 0,15 |
| O/C | 0,16 | 0,17 | 0,20 | 0 |
| N/C/O | 1,2/6/1,0 | 1,0/6/1,0 | 1,0/6/1,2 | 0,9/6/0 |



La Figura V.3.a muestra las intensidades de las señales de fotoemisión N 1s normalizadas ($-NH_2$, $-NH-$ y $-N=$) en función de la temperatura. Las imágenes de STM obtenidas nos indican que en la superficie del platino existen dos clases de oligómeros PANI (ver Figura V.3.b), las cuales pueden corresponderse con los dos estados químicos del nitrógeno que nos muestra la técnica de fotoemisión XPS. Una de las clases presenta una estructura recta en la que la unión entre las moléculas es a través de un nitrógeno totalmente deshidrogenado, unión imínica, $=N-$, estas son las denominadas m-PANI (ver círculo en rojo). La otra clase presenta una estructura que cambia de dirección (ver círculo en azul), en la que la unión entre las moléculas es a través del nitrógeno de tipo amina, $-NH-$. Estos enlaces son más flexibles que los de la unión imínica lo que permite que el oligómero cambie de dirección. Experimentalmente, hemos visto que, al aumentar la temperatura, el número de cadenas rectas crece mientras que el número de las curvadas disminuye. Por tanto, concluimos que a 350 °C la unión por medio del nitrógeno imínico domina sobre la unión por nitrógeno de estructura amina.

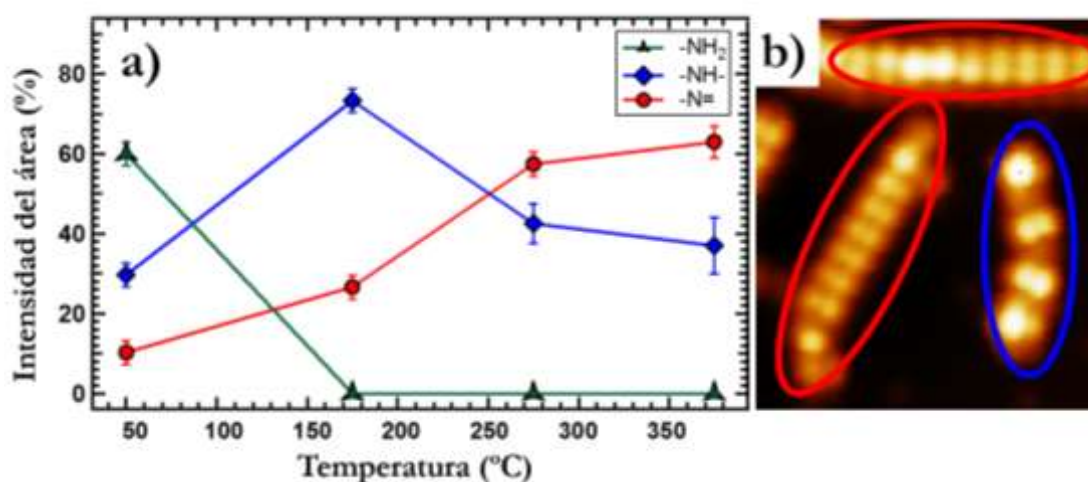
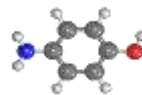


Figura V.3: Evolución de las señales de fotoemisión de la región N 1s en función de la temperatura: (a) Evolución de la proporción de las señales de fotoemisión de la región N 1s para el grupo amino ($-NH_2$), la amina secundaria ($-NH-$) y el grupo imínico ($-N=$) en función de la temperatura. (b) Imagen de STM ($6 \times 7 \text{ nm}^2$) de corriente constante que muestra los dos tipos de oligómeros que se encuentran con mayor frecuencia en la superficie. $V_b = 0.15 \text{ V}$ y $I_t = 4 \text{ nA}$.



V.4. Estudio teórico del sistema m-PANI/Pt(111)

V.4.3. Cálculos estructurales y energías de polimerización

La información proporcionada por las técnicas LT-STM/nc-AFM y HR-XPS, permite concluir que las moléculas p-AP evaporadas sobre una superficie de Pt(111) a 200 °C forman oligómeros con estructura típica de las PANIs. La primera consideración sería suponer que la reacción de polimerización tiene lugar a través de los átomos de carbono del benceno que han perdido el oxígeno, posición 5 del Esquema V.1, es decir, en configuración *para*. Este proceso implica el resultado de cadenas con una configuración global *para*, es decir, oligómeros de *para*-PANI. Sin embargo, una observación más detallada nos dice que este no puede ser el caso. Por un lado, la periodicidad de las cadenas medidas en las imágenes STM tiene un valor de $4,6 \pm 0,1$ Å. Al comparar este valor con los resultados de los cálculos DFT para la periodicidad de la p-PANI libre en fase gaseosa, con un valor de 5,2 Å, se observa que no concuerdan. Esta diferencia implica una reducción del 11% de la estructura p-PANI sobre la superficie de Pt(111). Esta reducción es suficientemente significativa para que la p-PANI presente una importante distorsión molecular inducida por la superficie para acomodarse sobre la superficie. Además, la Figura V.1 muestra que los monómeros que forman el oligómero obtenido sobre la superficie son equivalentes, mientras que es conocido que la p-PANI presenta una estructura cuyos monómeros se orientan en zig-zag, lo que resulta de la inclinación fuera del plano de los anillos de fenilo de forma alternada.

Para resolver la estructura atómica de los oligómeros sintetizados, se han realizado cálculos DFT de las posibles estructuras. El resultado de los mismos muestra una única estructura compatible con los datos medidos con las técnicas XPS y STM según se representa en la Figura V.4.a. En este modelo estructural, los oligómeros de m-PANI se estabilizan a lo largo de la dirección de la superficie $[2\bar{1}\bar{1}]$ (y sus equivalentes) como se observó experimentalmente en la imagen de LT-STM de la Figura V.1.a. En el modelo propuesto de la Figura V.4 el acoplamiento entre unidades moleculares en la cadena, es por medio de uniones tipo C-N-C que presentan una longitud de enlace C-N de alrededor 1,33 Å y un orden de enlace Pauling alrededor de 1,5. Estos valores resultan de la formación de un sistema conjugado de enlaces intramoleculares simples y dobles en las cadenas de m-PANI como resultado de la unión entre los monómeros moleculares. Estos oligómeros presentan una fuerte interacción entre los átomos de la superficie y los átomos de carbono desoxigenados, posición 5 del anillo de fenilo (ver Esquema V.1). La distancia entre ellos es

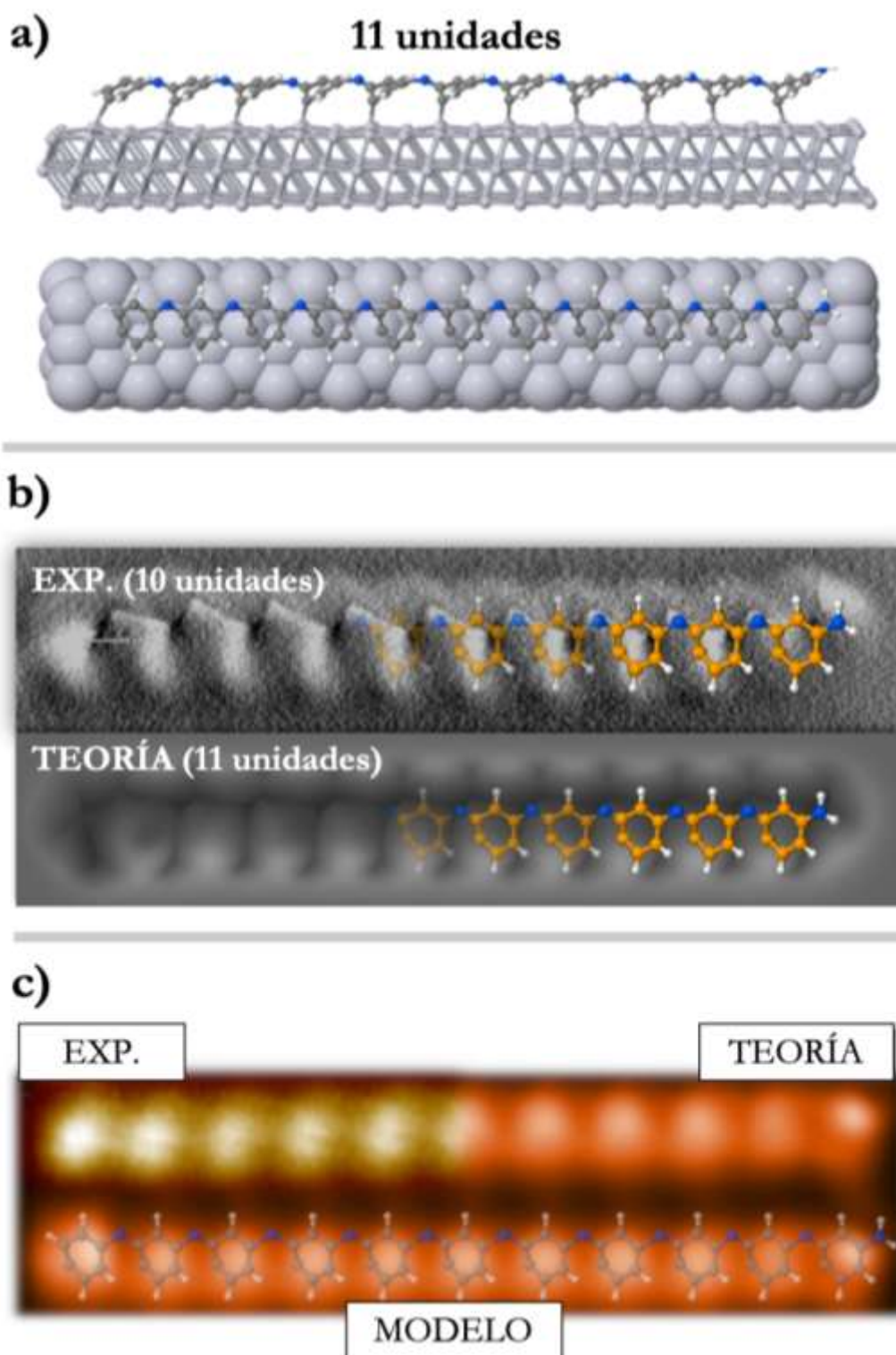
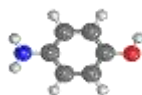
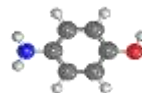


Figura V.4. Modelo geométrico optimizado y simulación de imagen de STM de un oligómero m-PANI de 11 unidades sobre Pt(111) a partir de cálculos DFT. a) Vista superior y lateral del modelo geométrico optimizado por DFT. b) Imagen experimental de nc-AFM con la estructura del oligómero calculada superpuesta. c) Imagen de STM Keldish-Green simulada en modo corriente constante (0,1 nA). La imagen calculada se ha obtenido integrando la corriente STM de la energía de Fermi hasta un voltaje de +0,75 V. La estructura del oligómero se muestra superpuesta en la imagen simulada.

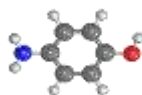


de 2,1 Å, lo que indica la unión covalente de los átomos de carbono de la posición 5 con la superficie (C-Pt). Este resultado se refleja en el espectro de fotoemisión del nivel interno del C 1s como una señal de fotoemisión de baja intensidad (un átomo de carbono por cada seis) y tiene una energía de ligadura de 283,4 eV. El ángulo de torsión de los diferentes anillos de fenilo con la superficie oscila entre 20 y 30° y es responsable de la forma de los monómeros moleculares observados en la imagen nc-AFM de la Figura V.1.d. Hay que señalar que los átomos de Pt que se unen con estos átomos de carbono sobresalen perpendicularmente, fuera del plano de la superficie, alrededor de 0,15 Å, manifestando la fuerte interacción en la intercara.

Por otro lado, las cadenas de los oligómeros no conmensuran con la superficie de Pt(111) a pesar de tener una gran interacción. La periodicidad media de los oligómeros es de alrededor $4,6 \pm 0,1$ Å mientras que la distancia Pt-Pt a lo largo de la dirección de alta simetría de las cadenas es de 4,81 Å. Este valor implica que cada unidad molecular del oligómero que se enlaza a la cadena, acumula una tensión asociada a un desajuste longitudinal de aproximadamente 0,2 Å. Por tanto, la observación experimental de una longitud máxima de 12 unidades moleculares sugiere que la tensión del enlace entre molécula y superficie es la que limita el valor de la longitud de la cadena.

La Figura V.4.b muestra el modelo estructural de una cadena m-PANI obtenida por simulación y superpuesta sobre la imagen nc-AFM experimental. Cada señal hexagonal coincide con el anillo de la molécula p-AP y se aprecia que la parte menos intensa de la señal corresponde con el carbono de la posición 5 que interacciona con la superficie de Pt(111).

Las imágenes de STM, calculada (a corriente constante con $I = 0,1$ nA y $V_s = 0,75$ V) y experimental, se representan en la Figura V.4.c. La comparación entre ambas indica que el acuerdo es excelente. La imagen muestra como la cadena está formada por una secuencia lineal de protuberancias redondeadas que cambian ligeramente su morfología en el borde. La superposición del modelo geométrico sobre la imagen STM calculada permite atribuir cada protuberancia redondeada de la cadena a un anillo fenilo distorsionado, excepto justo en el borde de la cadena que termina con el grupo NH_2 , donde la intensidad del anillo se atenúa con una pequeña protrusión asociada al átomo de carbono que se une con el grupo NH_2 , como también se observa en el experimento.



V.5. Propiedades electrónicas de los oligómeros m-PANI

Para obtener más información sobre las propiedades electrónicas de estas estructuras, se ha estudiado la densidad local de estados electrónicos, LDOS, mediante mediciones de espectroscopia túnel, STS, y mapas de conductancia diferencial dI/dV . La Figura V.5 muestra dos imágenes de STM medidas en modo altura constante y dos mapas de conductancia diferencial medidos simultáneamente para 200 y 650 mV. Ambas imágenes muestran la distribución espacial de LDOS para estados desocupados. En las imágenes medidas a 200 mV (Figura V.5.a) se muestra que cada unidad de repetición está formada por dos protrusiones redondeadas. Por otro lado, en el caso de las imágenes medidas a 650 mV, Figura V.5.c, cada unidad de repetición está formada por una única protrusión de forma redondeada, situada en el medio de las dos protrusiones redondeadas que se observan en las imágenes a 200 mV.

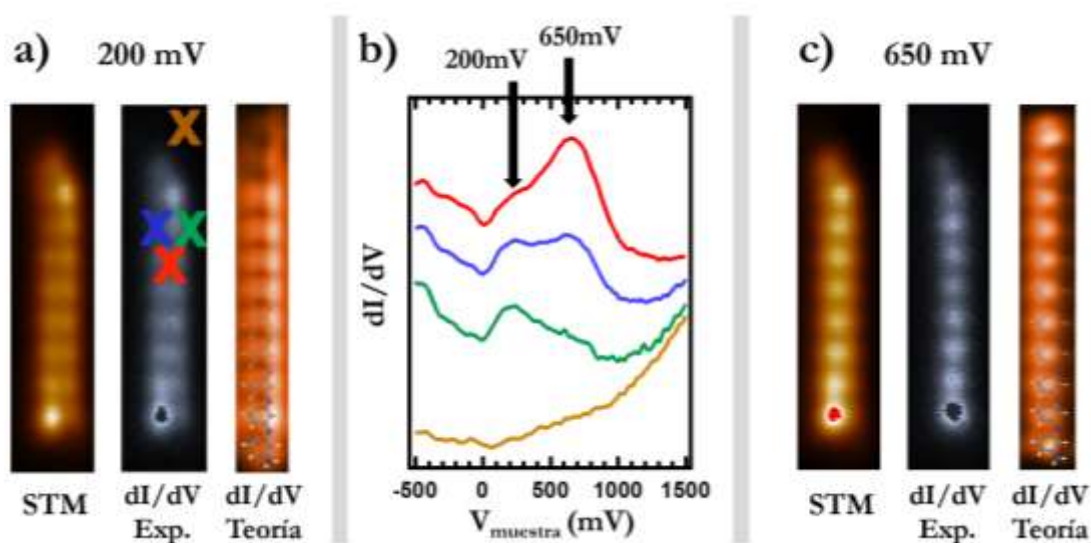
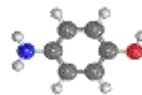


Figura V.5. STS de la densidad de estados local, LDOS, en una cadena PANI formada por 8 unidades. a) De izquierda a derecha: imagen de STM en modo altura constante a 600 mV, mapas de conductancia diferencial de estados desocupados (10 ms, 5 mV, 8,7 mV, 0%) (posición de la punta regulada en el medio de la cadena a 50 pA y -200 mV) y un mapa teórico de conductancia diferencial de un oligómero de 11 unidades. b) Espectros de conductancia diferencial (dI/dV) asociados con LDOS para las posiciones específicas de la cadena indicadas como cruces en la figura (a). El marrón corresponde al LDOS típico de Pt(111) limpio. Los espectros verde y azul se han registrado en los bordes de la cadena y el rojo representa los estados electrónicos en el centro de la cadena. c) Igual que el panel (a), pero medido a 650 meV.



Los espectros de STS se midieron en la parte superior de las diferentes ubicaciones del oligómero como se indica en la Figura V.5.a. El resultado de las medidas espectroscópicas se representa en la Figura V.5.b. La curva de conductancia diferencial del espectro de color marrón corresponde al Pt(111) limpio medido para comprobar la calidad de la punta.

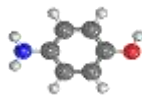
Los espectros de color verde y azul se registraron en los bordes laterales de la cadena y el espectro de color rojo sobre el centro transversal de la misma. A pesar de que en el mapa dI/dV los bordes laterales (puntos de color verde y azul de la Figura V.5.b) son aparentemente similares, los espectros STS revelan algunas diferencias. Por ejemplo, en uno de los bordes, el de color verde, predomina el estado electrónico a 200 mV, mientras que en el otro borde, el de color azul, se observan los estados a 200 mV y 650 mV. Esta diferencia está relacionada con la diferencia estructural en los bordes laterales de la cadena (véase la Figura V.4.a). En el centro de la cadena, los dos estados son visibles, pero predomina claramente el estado electrónico a 650 mV.

Finalmente, se calcularon las imágenes de STM de conductancia diferencial en modo corriente constante a 0,1 nA y a valor de voltaje similar (ver Figura V.5.). El resultado de estos cálculos demuestra la excelente correlación con los experimentos. La imagen de STM teórica de la conductancia diferencial a 200 mV presenta una morfología de la cadena con dos protrusiones que desaparecen en el borde de la misma mientras que la imagen teórica a más alto voltaje resulta en una morfología con una sola protrusión, según se muestra en la Figura V.5.

V.6. Conclusiones

El resultado de los análisis obtenidos mediante las microscopías de campo cercano, sus espectroscopías electrónicas y la espectroscopía de fotoemisión, combinadas con cálculos de primeros principios, demuestra que para el caso de la molécula p-AP sobre Pt(111) se produce un tipo de adición atípica de Michael activada por la superficie. A pesar de que la orientación del precursor molecular es *para*, esta reacción da lugar a la formación de oligómeros de *meta*-polianilina en dicha superficie.

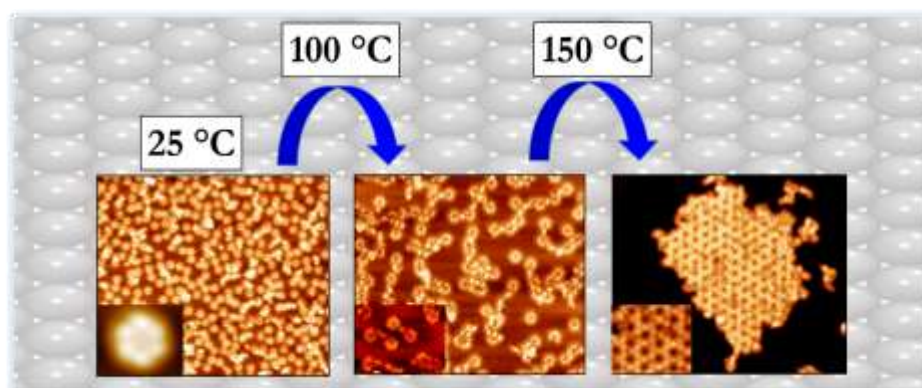
Los resultados muestran que la superficie de Pt(111) induce la reacción de reducción del grupo alcohol de las moléculas p-AP y las orienta a la posición adecuada produciéndose la reacción de polimerización entre las unidades moleculares reducidas que origina la síntesis de los oligómeros m-PANI. Los oligómeros m-PANI quedan acoplados de una manera inconmensurada sobre la superficie de Pt, de modo que la tensión estructural aumenta a



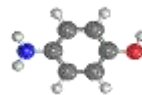
medida que aumenta el número de unidades, lo que limita la longitud del oligómero. Los oligómeros presentan estados electrónicos no ocupados bien definidos a aproximadamente 200 y 650 meV los cuales están localizados sobre los anillos de carbono.

Esta ruta sintética presenta dos ventajas. Por un lado, con esta estrategia se hace posible una reacción que no es viable en la química de disolución. Por otro lado, la reacción que sucede presenta una elevada direccionalidad de acoplamiento que puede dar lugar a nuevas macroestructuras de interés en campos innovadores como son la electrónica molecular o la spintrónica. Finalmente hay que señalar que al no utilizar ningún grupo halogenado, no obtenemos contaminación de la superficie durante el proceso o el producto final.

VI. Formación de redes metal- orgánicas de p-AP sobre Cu(111)



En este capítulo se analiza el comportamiento físico-químico de la molécula p-AP sobre una superficie de Cu(111) a diferentes temperaturas. Esta superficie presenta la particularidad de tener átomos libres de cobre (adátomos) que difunden por la superficie favoreciendo la reactividad química de las moléculas p-AP a través de enlaces de coordinación, o promoviendo nuevas reacciones químicas catalizadas por ellos. En este análisis se han utilizado dos técnicas de superficie complementarias, LT-STM y HR-XPS. Los resultados demuestran que dependiendo de la estrategia de deposición de las moléculas (reacción dominada por la cinética o por la termodinámica) se obtienen distintos tipos de redes ordenadas a partir del mismo precursor.

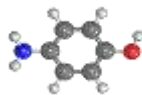


VI.1. Introducción

La química supramolecular de coordinación en superficie surge de la aplicación de los conceptos de la química de coordinación o la química de los enlaces metal-ligando, a una superficie. La síntesis de arquitecturas de coordinación en superficie se basa en utilizar una estrategia de “abajo a arriba” que consiste en la unión de moléculas orgánicas, denominadas ligandos (neutros o aniónicos), con centros metálicos. Esta fusión tiene la ventaja de generar una gran diversidad de arquitecturas supramoleculares de dimensionalidad reducida (2D, 1D y 0D) con propiedades y estructuras que se diferencian de las conocidas redes metal-orgánicas 3D [281]–[285].

Los fundamentos de la química de coordinación fueron desarrollados por Alfred Werner [286], quien en 1913 fue galardonado con el Premio Nobel de Química por el desarrollo de su teoría de la coordinación. Sin embargo, hasta 1996, con el desarrollo tecnológico del vacío y de las técnicas experimentales sensibles a la estructura y caracterización de los adsorbatos sobre superficies sólidas [24], no se obtuvo la primera evidencia de enlaces de coordinación metal-ligando en una superficie. La primera prueba de la unión metal-ligando sobre una superficie en vacío, se observó de forma indirecta a través de la unión lateral de las moléculas de ácido benzoico sobre un monocristal de Cu(110) [287]. Según se concluyó en dicho estudio, las propiedades catalíticas de la superficie inducen la reacción de deshidrogenación de las moléculas de ácido benzoico a su correspondiente benzoato y teniendo en cuenta la repulsión entre las moléculas de benzoato, la observación de la formación y estabilización de estructuras lineales se relacionó con su posible unión lateral a través de adátomos de cobre disponibles en la superficie. Más tarde en 2002, se observó por primera vez de forma directa, a través del microscopio STM, la unión de moléculas de ácido 1,3,5-tricarboxilbenzoico trimésico (TMA) sobre Cu(100) a través de uniones con adátomos de cobre, donde nuevamente los centros metálicos eran proporcionados por el sustrato [288]. Desde entonces ha quedado establecido que los adátomos, que existen principalmente en las caras (111) y (110) de las superficies metálicas de cristales FCC, pueden participar en la formación de redes de coordinación [289]–[291]. En este proceso de síntesis la adecuada densidad de estos adátomos superficiales es esencial, y esta densidad aumenta enormemente con la temperatura.

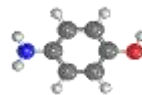
La energía de los enlaces de coordinación no es tan fuerte como la de los enlaces covalentes que se forman durante la síntesis en superficie, pero son direccionales, reversibles y selectivos [292]. Estas características permiten que se puedan conseguir estructuras con orden a largo



alcance [283] y con una gran variedad de propiedades, como por ejemplo son los casos de la obtención de sistemas magnéticos formados por el acoplamiento de los electrones no apareados del metal con los de los ligandos [293]–[295], de materiales de alta reactividad por la presencia de un centro metálico insaturado [296], [297], de membranas porosas y selectivas para captar moléculas y átomos [298], de materiales con propiedades electrónicas especiales debido al confinamiento cuántico de los estados electrónicos de la superficie en los poros de tamaño nanométrico o de la obtención de las bandas 2D que resultan de la interacción electrónica entre centros metálicos y ligandos [299].

Por otra parte, es difícil predecir cuales son las estructuras que van a formarse sobre una superficie con este tipo de uniones. Esto se debe a que la energía de los enlaces que forman las redes de coordinación es baja por lo que pueden presentar reacciones competitivas con otras interacciones supramoleculares con energías de enlace similares e incluso los átomos metálicos pueden presentar distintos índices de coordinación que dan lugar a distintas estructuras. Por tanto, el proceso de auto-ensamblado va a depender enormemente del control de la reacción que puede verse afectado por parámetros como la longitud de difusión de las moléculas, la temperatura de la superficie, la velocidad de evaporación de las moléculas o la concentración superficial de moléculas y centros metálicos [285], [300]. Estos parámetros influyen no solo en el control de la reacción sino también en su rendimiento, y van a determinar que la reacción esté controlada cinética o termodinámicamente, lo que origina la formación de diferentes estructuras. Las estructuras formadas por un control cinético de la reacción son menos estables y se obtienen a temperaturas bajas y tiempos de reacción cortos. El producto obtenido por una reacción controlada por la termodinámica es más estable y se obtiene a temperaturas más altas y tiempos de reacción largos.

En este capítulo analizamos las estructuras, tanto supramoleculares como de coordinación, que se forman al depositar la molécula p-AP sobre una superficie de Cu(111) en función de la temperatura. Con objeto de determinar la cinética del proceso de auto-ensamblado se llevaron a cabo dos estrategias de síntesis diferentes. En un caso, evaporamos las moléculas p-AP sobre la superficie Cu(111) caliente y en otro caso, evaporamos las moléculas sobre la superficie de Cu(111) a temperatura ambiente y a continuación se realizaron sucesivos tratamientos térmicos. De esta manera logramos que el mecanismo de reacción tenga un control termodinámico o un control cinético. Estas distintas estrategias de síntesis generan distintas geometrías de nucleación entre los adátomos de cobre y las moléculas p-AP, los cuales inducen distintos mecanismos de reacción y por tanto conducen a la formación de



estructuras finales diferentes. Veremos las diferencias esenciales entre ambos mecanismos, y sobre todo de las estructuras resultantes.

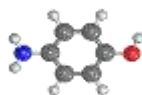
VI.2. Experimentos realizados

Con objeto de investigar las transformaciones físico-químicas de las moléculas precursoras de p-AP sobre una superficie catalítica de Cu(111) a distintas temperaturas, y de valorar el efecto cinético y el termodinámico se han realizado dos tipos de experimentos:

- i. *Evaporación de p-AP sobre Cu(111) a temperatura ambiente y posterior calentamiento.* Se basa en la evaporación de la molécula precursora p-AP sobre un monocristal de Cu (111) a temperatura ambiente seguido de un posterior calentamiento de la muestra. Para analizar los sistemas obtenidos se utilizaron dos técnicas experimentales en dos centros de investigación distintos. La primera técnica, LT-STM, se desarrolló en el laboratorio de microscopías avanzadas (LMA) en la universidad de Zaragoza y la segunda, HR-XPS, en las instalaciones del sincrotrón ELETTRA (Trieste, Italia), en la línea ALOISA.
- ii. *Evaporaciones de p-AP sobre Cu(111) caliente:* Las evaporaciones de la molécula precursora p-AP se realizaron sobre un monocristal de Cu(111) que se calentó a distintas temperaturas durante la evaporación. Para analizar las muestras obtenidas se utilizaron dos técnicas experimentales en dos centros de investigación europeos distintos. La primera técnica, LT-STM, se desarrolló en el Instituto de Química de la Universidad de Graz (Austria) en colaboración con el grupo Nanograz liderado por el Professor Leonhard Grill. La segunda técnica, HR-XPS, se desarrolló en las instalaciones del sincrotrón ELETTRA (Trieste, Italia), en la línea ALOISA.

La preparación de las distintas muestras se realizó *in situ*, utilizando sistemas de ultra alto vacío con una presión base de 1×10^{-10} mbar. La presión aproximada durante la evaporación fue de 10^{-8} mbar salvo en los experimentos realizados en ELETTRA que fue de 10^{-7} mbar. Una vez terminada cada evaporación, se mantuvo el calentamiento de la superficie durante 10 minutos con el propósito de alcanzar un equilibrio termodinámico en el sistema.

Puesto que las estructuras moleculares que se forman son esencialmente las mismas en ambos casos, procederemos a describir tan solo el experimento en el que el sustrato se mantiene a una cierta temperatura durante la evaporación. En el apartado de discusión se compararán ambos experimentos, poniendo de manifiesto las diferencias.



VI.3. Evaporación de p-AP sobre Cu(111) en caliente

En este experimento se investigaron los sistemas formados tras evaporar las moléculas p-AP sobre una superficie de Cu(111) a distintas temperaturas: **25°C**, **100°C**, **130°C** y **150°C**. Los procesos de formación de las estructuras se siguieron por LT-STM y HR-XPS. Estos resultados nos han permitido elaborar los primeros modelos del mecanismo de síntesis.

VI.3.1. Estudio estructural mediante LT-STM

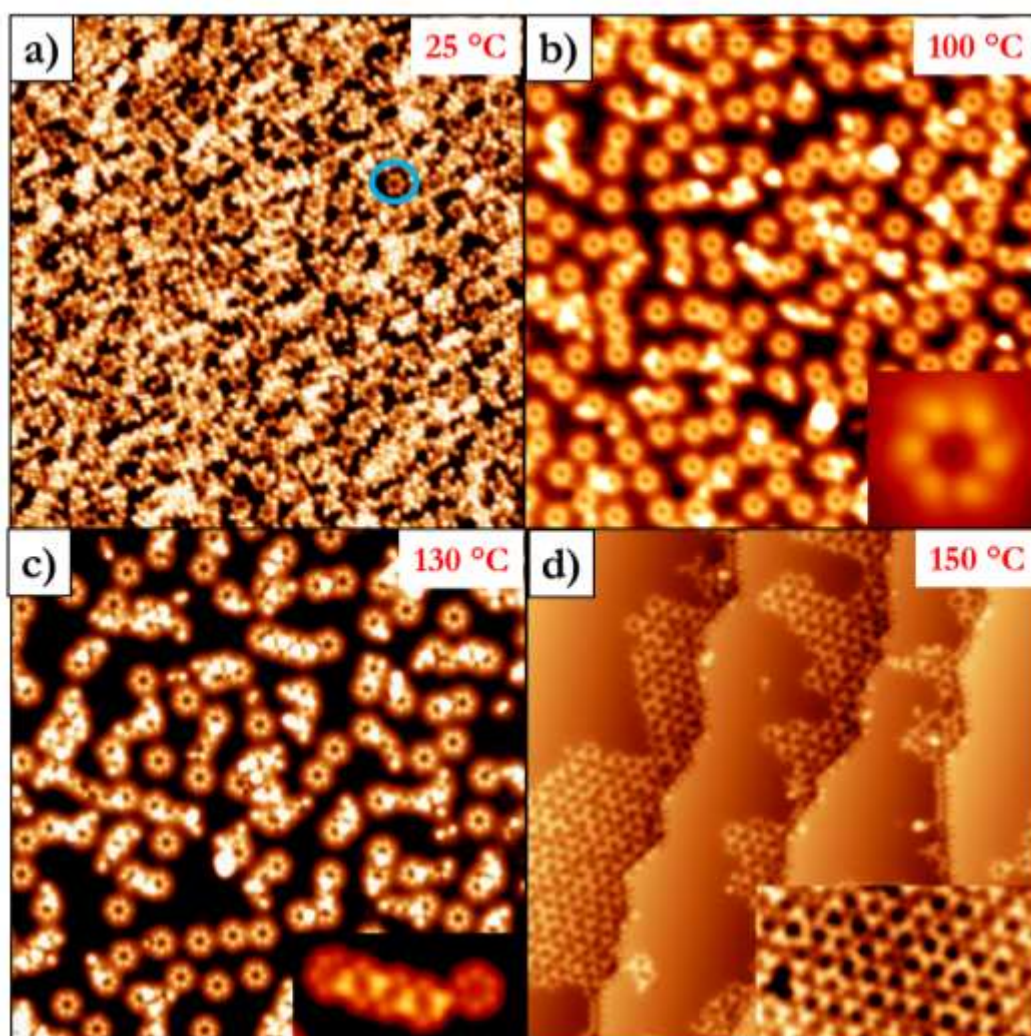
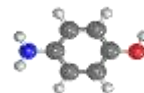


Figura VI.1. Imágenes de LT- STM (50×50) nm² a corriente constante obtenidas tras la evaporación de la molécula p-AP sobre una superficie de Cu(111) a distintas temperaturas: a) $T = 25$ °C. $I_t = 1,2$ nA y $V_b = 1,25$ V. En azul se muestra una estructura tipo flor. b) $T = 100$ °C, $I_t = 0,05$ nA y $V_b = 1,2$ V. En el recuadro se muestra un zoom de una estructura tipo flor. c) $T = 130$ °C $I_t = 0,2$ nA y $V_b = -1$ V. En el recuadro se muestra un zoom de una de las estructuras formadas. d) $T = 150$ °C. $I_t = 0,2$ nA y $V_b = -1,1$ V. En el recuadro aparece un zoom de la organización interna de la red bidimensional.



La Figura VI.1 muestra cuatro imágenes de LT-STM obtenidas tras la evaporación de la molécula p-AP sobre una superficie de Cu(111) manteniendo el sustrato a distintas temperaturas, 25 °C, 100 °C, 130 °C y 150 °C, durante el proceso de evaporación.

- **Evaporación a 25 °C:** En la imagen de LT-STM a 25 °C (ver Figura VI.1.a) podemos observar un recubrimiento de moléculas p-AP que abarca aproximadamente el 90% de la superficie. El tamaño aparente de la molécula es 0,56 nm, que equivaldría al que tiene una molécula p-AP prístina lo que indica que las moléculas p-AP se adsorben sobre la superficie de forma individual. Aunque no se observa ningún orden a largo alcance, pueden diferenciarse ciertas configuraciones ordenadas formadas por hexámeros de p-AP resultando en estructuras que llamaremos a partir de ahora “tipo flor” (como la que se aprecia en un círculo azul de la Figura VI.1.a). Este sistema, medido a temperatura ambiente, es el punto de partida para estudiar la evolución de las moléculas p-AP sobre Cu(111) en función de la temperatura.

- **Evaporación a 100 °C:** Al aumentar la temperatura de la superficie durante la evaporación hasta 100 °C (ver Figura VI.1.b), aparece en las imágenes de LT-STM una fase homogénea compuesta mayoritariamente por las estructuras “tipo flor”, que tienen la misma configuración que las que se observaron a 25 °C. En el recuadro de la Figura VI.1.b observamos un detalle de esta estructura. El diámetro interno de la estructura medido es aproximadamente 0,9 nm, mucho mayor que una molécula de p-AP.

- **Evaporación a 130 °C:** Al aumentar la temperatura de la superficie durante la evaporación hasta 130 °C observamos que algunas de las estructuras tipo flor se unen entre sí formando estructuras más complejas (ver Figura VI.1.c). La imagen de LT-STM del recuadro muestra en detalle la unión lineal de varias de ellas. El enlace entre estructuras consecutivas “tipo flor” permite detectar un aumento de la señal túnel, de simetría triangular que es consecuencia de la unión de tres moléculas p-AP (ver recuadro Figura VI.1.c).

Hay que señalar el cambio de la altura aparente en ciertas zonas de las estructuras “tipo flor” en función del voltaje aplicado. En la imagen de la Figura VI.2.a, la señal túnel es homogénea, aunque puede apreciarse un ligero aumento en la altura aparente en la unión entre estructuras. En la Figura VI.2.b, para voltajes negativos, predomina la intensidad de la señal túnel de las uniones con simetría triangular y las moléculas p-AP que participan en las uniones.

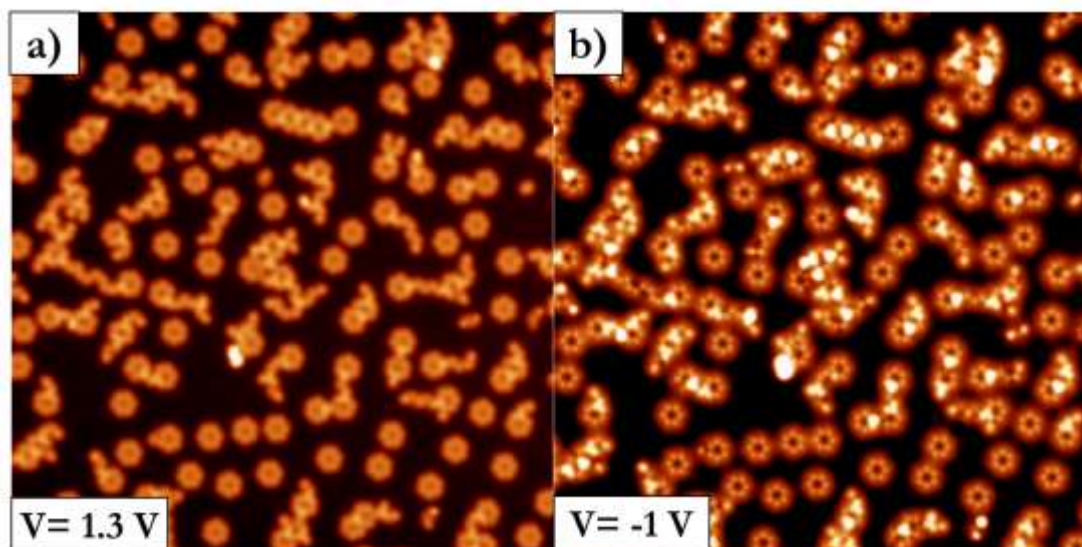
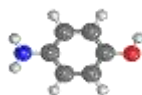


Figura VI.2. Imagen LT-STM medidas de una misma zona de una muestra de p-AP/Cu(111) obtenida por la evaporación de las moléculas p-AP sobre Cu(111) a $T=130$ °C. Las imágenes muestran una dependencia con la polaridad del voltaje aplicado: a) $I_t = 0.2$ nA y $V_b = 1.3$ V b) $I_t = 0.2$ nA y $V_b = -1$ V.

- **Evaporación a 150 °C:** Al aumentar la temperatura de la superficie durante la evaporación hasta 150 °C (ver Figura VI.1.d) observamos la desaparición de las estructuras “tipo flor”, para dar lugar a la formación de redes hexagonales bidimensionales que emergen desde los escalones de la superficie a lo largo de las terrazas. Al observar en detalle la estructura interna de estas redes (recuadro de la Figura VI.1.d), comprobamos que están organizadas mediante una estructura auto-ensamblada de las unidades triangulares observadas a 130 °C. Este acoplamiento se realiza a través de los vértices triangulares creando un espacio entre ellos de aproximadamente 0,8 nm de diámetro. La periodicidad entre los motivos triangulares de la estructura auto-ensamblada es de 1,4 nm en las tres direcciones.

VI.3.2. Estudio químico mediante XPS

Para entender la naturaleza de las transformaciones químicas que suceden en el sistema p-AP/Cu(111) a distintas temperaturas y cuya morfología hemos observado con la técnica LT-STM, analizamos los desplazamientos químicos de las señales de fotoemisión de los niveles internos de los elementos que configuran la molécula, O 1s, N 1s y C 1s, para las distintas temperaturas del sustrato durante la evaporación (ver Figura VI.3).

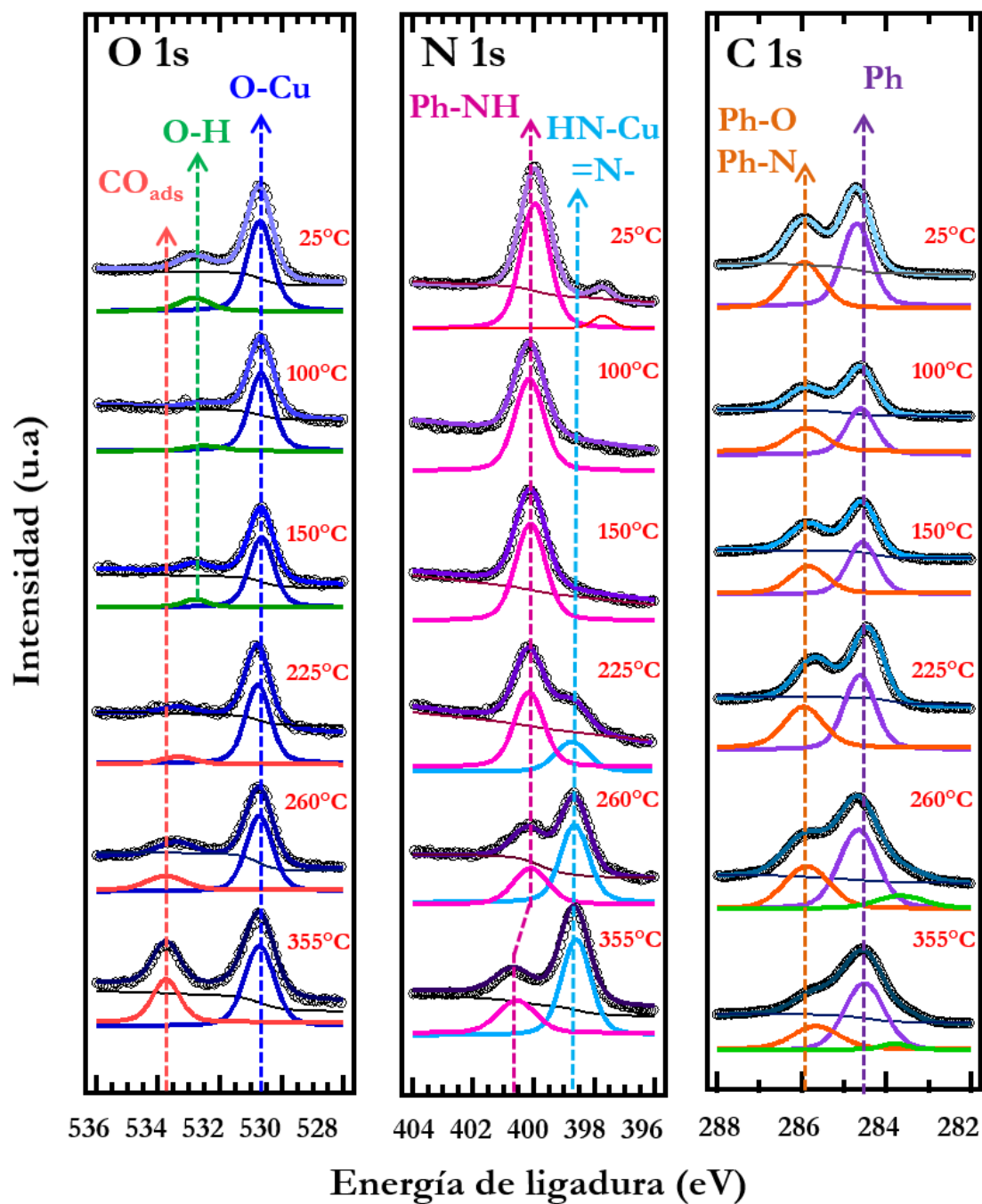
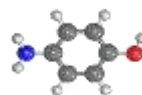
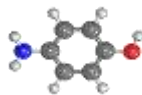


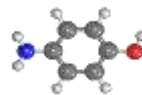
Figura VI.3. Espectros de fotoemisión correspondientes al sistema p-AP/Cu(111) en función de la temperatura durante la evaporación de las moléculas para los niveles internos: a) O 1s, $h\nu = 650$ eV, b) N 1s, $h\nu = 500$ eV y c) C 1s, $h\nu = 400$ eV. En cada región se muestra la especie química correspondiente a cada señal de fotoemisión.



Como ya se comentó en el capítulo III, la adsorción de las moléculas p-AP sobre Cu (111) a temperatura ambiente, 25 °C, induce dos transformaciones químicas. Por un lado se observa la reacción de deshidrogenación del grupo alcohol con una señal que muestra una interacción con el sustrato (Ph-O-Cu con una energía de ligadura de 399,96 eV) [213], [284]. La reacción de deshidrogenación no es completa puesto que se aprecia una señal de baja intensidad que corresponde con el grupo alcohol prístino (Ph-OH, con una energía de ligadura de 532,8 eV) [40], [46], [66]. Por otro lado, se induce la deshidrogenación parcial del grupo amino a su correspondiente amina secundaria (Ph-NH, con una energía de ligadura de 399,96 eV). Los niveles internos del carbono (C-O y C-N, y Ph con energías de ligadura de 285,9 eV y 284,7 eV, respectivamente) no presentan alteraciones con respecto la molécula p-AP prístina [40], [229].

De las observaciones de los espectros del nivel O 1s para las diferentes temperaturas (ver Figura VI.3.a) se percibe que la señal de fotoemisión de la especie química Ph-O-Cu, con una energía de ligadura de 530,7 eV es dominante hasta alcanzar los 355 °C. Esto implica que el oxígeno de la molécula p-AP presenta una naturaleza metal-orgánica durante el proceso de síntesis y crecimiento de la red observada en las imágenes de LT-STM. Hay que señalar que hasta alcanzar una temperatura de 225 °C la señal de fotoemisión asociada al grupo alcohol no desaparece completamente (Ph-OH, con energía de ligadura de 532,8 eV). Así mismo, al alcanzar la temperatura de 225 °C, comienza a aparecer una nueva señal de baja intensidad, centrada a una energía de ligadura de 533,4 eV (ver. Figura VI.3.a), que al aumentar la temperatura aumenta en intensidad y se desplaza a una energía de ligadura mayor, 533,7 eV. Dado el valor de dicha energía y su aumento en intensidad con la temperatura, probablemente esté originada por restos orgánicos que contienen oxígeno y se encuentran desacoplados de la superficie del metal, como se comenta en la ref. [301]. Dicha señal de fotoemisión también pudiera asociarse a moléculas de CO adsorbidas en la superficie.

El análisis de los espectros de fotoemisión del nivel interno N 1s a distintas temperaturas muestran que la señal de fotoemisión de la amina secundaria (Ph-NH) es dominante y única hasta una temperatura de 225 °C (la señal de baja intensidad en el espectro de fotoemisión a 25 °C se asocia con contaminación, ver capítulo III, y por tanto no la tenemos en cuenta). Sin embargo, se observa un desplazamiento de dicha señal, aumentando su energía de ligadura en 0,1 eV, al alcanzar los 100 °C. Este mínimo desplazamiento a mayor energía de ligadura podría ser debido a una reorganización de carga como consecuencia de alguna interacción supramolecular de las estructuras observadas mediante LT-STM (ver Figura VI.3.b). Por otra parte, a 225 °C comienza a aparecer una nueva señal de fotoemisión a una



menor energía de ligadura, centrada en 398,7 eV. Esta señal puede ser asociada tanto a una estructura tipo $\text{HN}::\text{Cu}$, producto de reacción de metalación de la amina secundaria con un adátomo de cobre de la superficie, como a una estructura tipo $-\text{N}=\text{}$, producto de la reacción completa de deshidrogenación del grupo amino [302]. Al aumentar la temperatura a 260 °C, la intensidad de dicha señal, con una energía de ligadura de 398,7 eV, aumenta y predomina en relación a la señal de fotoemisión asociada al grupo amino. A 355°C la señal asociada con el grupo amino se desplaza a mayor energía de ligadura. Aunque no tenemos una explicación clara para este desplazamiento, podría provenir de una posible reacción con el oxígeno de algunos restos de grupos aminos que no forman parte de las redes metal-orgánicas.

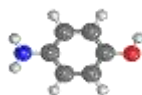
En el caso de los espectros obtenidos para los niveles internos del C 1s a distintas temperaturas no se observan cambios de las señales principales de fotoemisión, que corresponden a C-O y C-N, a energía de ligadura de 285,9 eV y Ph (componente de los átomos de carbono del anillo de benceno) a 284,7 eV. Esto apunta a que la naturaleza de la estructura del anillo de carbono permanece intacta durante las transformaciones químicas inducidas por la temperatura (ver Figura VI.3.c). Hay que indicar que a 260 °C aparece una nueva señal de baja intensidad y centrada en una energía de ligadura de 283,7 eV (color verde Figura VI.3.c) que puede ser debida a la interacción de la superficie metálica con los átomos de carbono del anillo aromático[206].

VI.3.3. Análisis de las distintas estructuras formadas

Combinando la información obtenida por HR-XPS y por las imágenes de LT-STM podemos presentar modelos plausibles para las diferentes estructuras moleculares que se forman. Dichos modelos deben ser corroborados por cálculos de primeros principios, lo que excede el trabajo de esta tesis y se abre como una posible futura continuación del trabajo. Los modelos propuestos deben, por tanto, entenderse como una guía para la realización de cálculos de primeros principios.

Estructura “tipo flor”

Dicha estructura está formada por hexámeros de p-AP (ver Figura VI.4.a) siguiendo una disposición circular con un hueco o poro en el centro. Se pueden considerar dos posibilidades teniendo en cuenta la homogeneidad de la estructura, el tamaño del poro y el hecho de que la técnica de HR-XPS nos indica que a las temperaturas en las que estas estructuras son mayoritarias, el grupo funcional amino está parcialmente deshidrogenado y el grupo alcohol está deshidrogenado y estabilizado por el sustrato.



- 1) Estructura "tipo flor" donde los átomos de oxígeno se encuentran en la parte interna de la configuración y los grupos aminos parcialmente deshidrogenados en la parte externa [303], [304]. Esta distribución implica la existencia de un átomo de cobre en el centro de la flor, el cual interacciona con los seis átomos de oxígeno de las correspondientes moléculas estabilizando la estructura. Hay que señalar que esta interacción es compatible con la señal detectada para los niveles internos del O 1s del HR-XPS, puesto que presenta una naturaleza metal-orgánica. Esto es diferente a lo que ocurre con el grupo amino parcialmente deshidrogenado. La ausencia de interacción con el sustrato en los niveles internos del N 1s del XPS nos lleva a pensar que la estabilización se produce debido a una deslocalización de la carga en la molécula sobre la superficie de Cu(111). Estas formas resonantes son típicas en superficies [ver Figura VI.4.b].

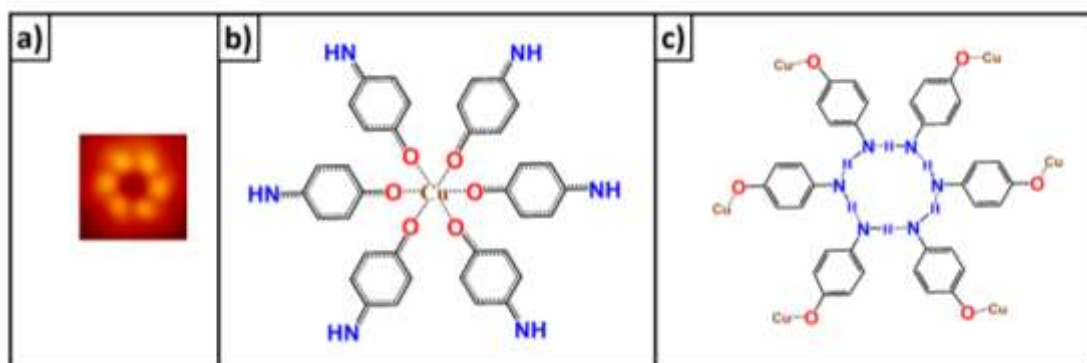
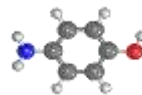


Figura VI.4. Modelos geométricos propuestos para la estructura "tipo flor": a) Imagen LT-STM correspondiente al sistema p-AP/Cu(111) a 100 °C. b) y c) Modelos de la estructura "tipo flor" para la configuración con los átomos de oxígeno de las moléculas p-AP en la parte interna y para la configuración con los átomos de oxígeno en la parte externa, respectivamente. Los modelos se han realizado con el programa Chemdraw.

- 2) Estructura "tipo flor" donde los grupos aminos parcialmente deshidrogenados se encuentran en la parte interna de la configuración y los átomos de oxígeno en la parte externa [305]. Esta estructura implica que los átomos de nitrógeno deben interactuar entre ellos a través de enlaces de hidrógeno para estabilizar la estructura. Para ello deben disponerse con una cierta rotación. Esta interacción puede inducir el desplazamiento en la energía de ligadura desde 399,96 eV hasta 400,1 eV de los niveles del N1s como se observó en el espectro de HR-XPS (Figura VI.3.b). Desplazamientos



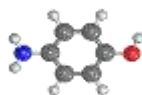
de valores tan bajos como 0,1 eV se asocian preferentemente a una redistribución pequeña de carga consecuencia de alguna interacción de débil, como es el caso del enlace de hidrógeno o interacción de naturaleza dipolar [306], [307] siendo valores demasiado bajos para el caso de interacciones más fuertes como sería un enlace covalente (ver Figura VI.4.c).

Estructura “tipo flores unidas”

Al aumentar la temperatura de la superficie de Cu(111) a 130 °C las moléculas adquieren la energía suficiente para difundir y reaccionar entre ellas. El primer proceso inducido térmicamente que se observa en las imágenes de LT-STM es la unión de las estructuras “tipo flor” (ver Figura VI.5.a). Como se describió anteriormente, en la unión de las estructuras "tipo flor" participan tres moléculas p-AP, y como consecuencia de ello se observa una señal con simetría triangular con una mayor intensidad túnel en el centro (ver Figura VI.5.a).

Por una parte, este tipo de geometrías de enlace trigonal, son típicas de los compuestos de coordinación, es decir, enlaces de naturaleza metal-orgánica en la que un átomo metálico, en nuestro caso cobre, se encuentra en el centro de la configuración interaccionando con las especies orgánicas. Por otra parte, los resultados del HR-XPS indican que en nuestro sistema la señal de fotoemisión del N 1s no presenta ningún desplazamiento químico en torno a la temperatura en la que se observa la formación de estas estructuras y, por tanto, podemos descartar su participación en la reacción de unión de las estructuras "tipo flor". En cuanto a la señal de fotoemisión del O 1s, esta presenta una naturaleza metal-orgánica (Ph-O-Cu) y, por tanto, es plausible que el sistema forme los posibles enlaces de coordinación entre los átomos de oxígeno de las moléculas p-AP de las estructuras "tipo flor" y un adátomo de cobre. Estos resultados sugieren que la unión entre las configuraciones "tipo flor" involucra un adátomo de cobre de la superficie que es inmovilizado actuando como puente de unión. El adátomo de cobre se une a tres moléculas p-AP a través de sus átomos de oxígeno (ver Figura VI.5.b). Esto implica que los átomos de oxígeno se encuentran en la parte externa de la estructura tipo flor y que el resultado de la unión entre estructuras es la señal túnel triangular.

A partir de este análisis podemos concluir que las estructuras "tipo flor" presentan una configuración en la que los átomos de nitrógeno, es decir, los grupos amino parcialmente deshidrogenados, se localizan en la parte interna interaccionando a través de enlaces de hidrógeno mientras que los átomos de oxígeno se ubican en la parte externa de la estructura (ver Figura VI.5.b).



En lo que se refiere al origen de los adátomos de cobre, como se mencionó en la introducción, al aumentar la temperatura de la superficie, la concentración de átomos libres aumenta y, por tanto, aumenta la posibilidad de obtener un acoplamiento entre los átomos metálicos libres y las moléculas p-AP.

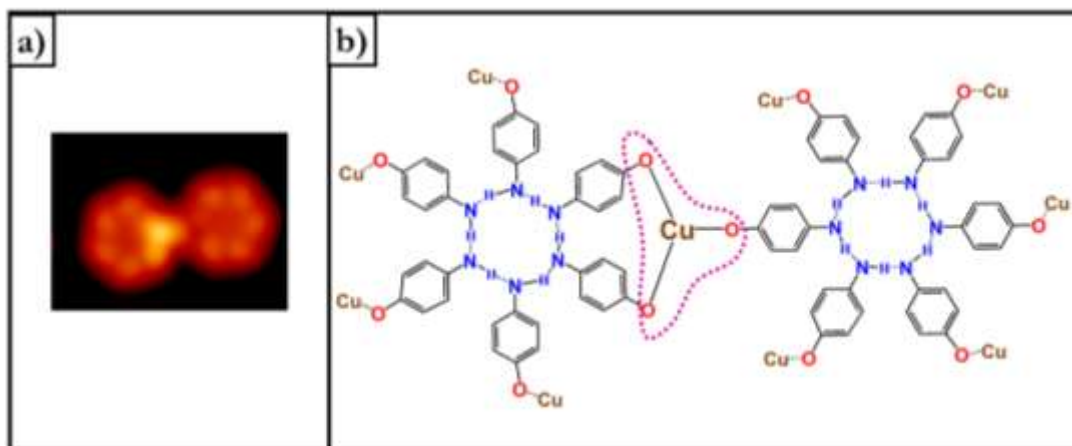
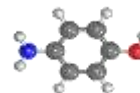


Figura VI.5. Modelo geométrico propuesto para la estructura “tipo flores unidas”: a) Imagen LT-STM correspondiente al sistema p-AP/Cu(111) a 130 °C. b) Modelo de la unión entre las estructuras “tipo flor”. El adátomo de cobre se coordina con tres moléculas p-AP originando una señal túnel con forma triangular. Los modelos se han realizado con el programa Chemdraw.

Estructura de redes bidimensionales

Al continuar aumentando la temperatura del sistema hasta alcanzar 150 °C se observa la formación de una red bidimensional porosa que se origina a partir del ordenamiento de los motivos triangulares (ver Figura VI.6.b). Se distinguen áreas en las que las unidades triangulares han reaccionado entre sí a través de sus vértices formando estructuras continuas sin que se reconozcan ya los motivos trigonales individuales (ver Figura VI.6.a). Al aumentar la temperatura aumenta la concentración de adátomos en la superficie y las moléculas adsorbidas aumentan su difusión permitiendo la interacción entre las moléculas p-AP. En la Figura VI.6.c se propone una estructura modelo para esta red bidimensional, teniendo en cuenta la naturaleza química de estos motivos triangulares.

A pesar de que no se han podido realizar experimentos de LT-STM a más alta temperatura, los experimentos realizados a mayor temperatura con la técnica de HR-XPS muestran una relación entre el aumento de la temperatura de la superficie y la reactividad química del grupo funcional amino (Figura VI.3.b). A temperaturas por encima de los 150 °C, el grupo amino



parcialmente deshidrogenado comienza a activarse. El desplazamiento de la señal de fotoemisión hacia menores energías de ligadura podría indicar dos tipos de transformaciones químicas: la interacción de la amina secundaria con un adátomo de cobre de la superficie, $\text{-NH-} \rightarrow \text{HN-Cu}$, o la deshidrogenación total del grupo amino, $\text{-NH-} \rightarrow \text{-N=}$. A 250 °C la mayor parte de las moléculas se han transformado. Puesto que no observamos uniones imínicas covalentes entre moléculas, parece más probable concluir que, a partir de esta temperatura, el nitrógeno comienza también a formar parte de la estructura órgano-metálica. En los modelos propuestos los grupos aminos parcialmente deshidrogenados se sitúan en los vértices de los motivos triangulares. Su activación induce el acoplamiento entre los motivos triangulares completando la red de simetría hexagonal, lo que se refleja en la señal recogida por el STM (Figura VI.6.a.). Medidas de la periodicidad media entre los poros con valores en torno a 1,4 nm permiten proponer un modelo en el que la red está formada por una asociación de moléculas p-AP, formando geometrías triangulares a través de átomos de cobre, que a su vez se acoplan entre si dando lugar a una estructura global de tipo hexagonal (ver Figura VI.6.c). Las unidades triangulares resultan tanto del enlace de tres moléculas p-AP a un átomo de cobre a través de los átomos de oxígeno, como del enlace de tres moléculas p-AP a un cobre a través de los grupos NH. La estructura global hexagonal surge al acoplarse estas unidades triangulares entre si de forma alternada, como se observa en la Figura VI.6.c.

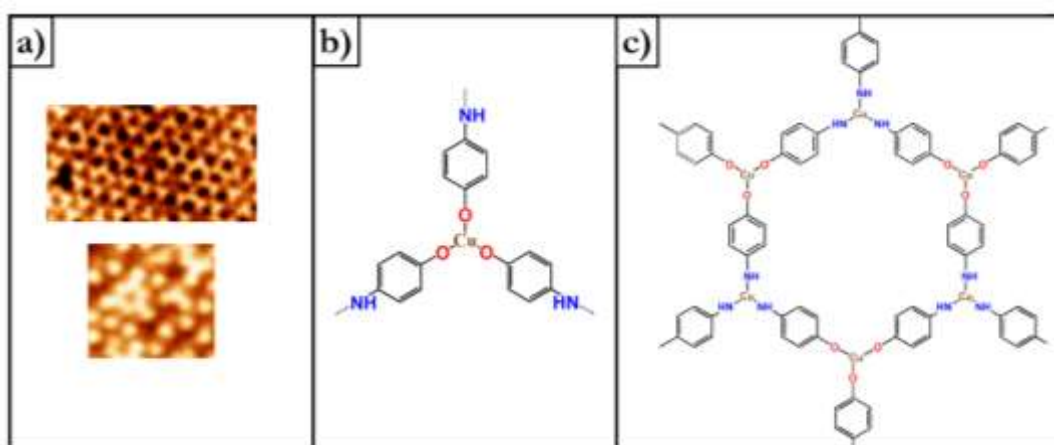
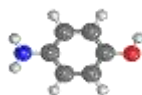


Figura VI.6. Modelo geométrico propuesto de la red bidimensional: a) Imágenes LT-STM correspondientes al sistema p-AP/Cu(111) a 150 °C. b) Modelo estructural de los motivos triangulares. c) Modelo de la estructura de la red bidimensional a partir de la unión de los motivos triangulares. Los adátomos de cobre se coordinan tanto con el nitrógeno como con el oxígeno con un índice de coordinación tres, es decir, con tres moléculas p-AP, originando la red con simetría hexagonal. Los modelos se han realizado con el programa Chemdraw.



VI.1. Control cinético *versus* control termodinámico de la reacción

En las secciones anteriores hemos discutido las observaciones experimentales obtenidas cuando se depositan moléculas p-AP sobre el sustrato Cu(111) mientras este permanece a una cierta temperatura. Como ya comentamos anteriormente, también hemos investigado el procedimiento basado en depositar las moléculas de p-AP con el sustrato a temperatura ambiente y realizar un calentamiento posterior del sistema (ver Figura VI.9). En ambos tipos de métodos se obtiene la formación de redes metal-orgánicas, aunque dicha formación sucede con mecanismos y temperaturas diferentes.

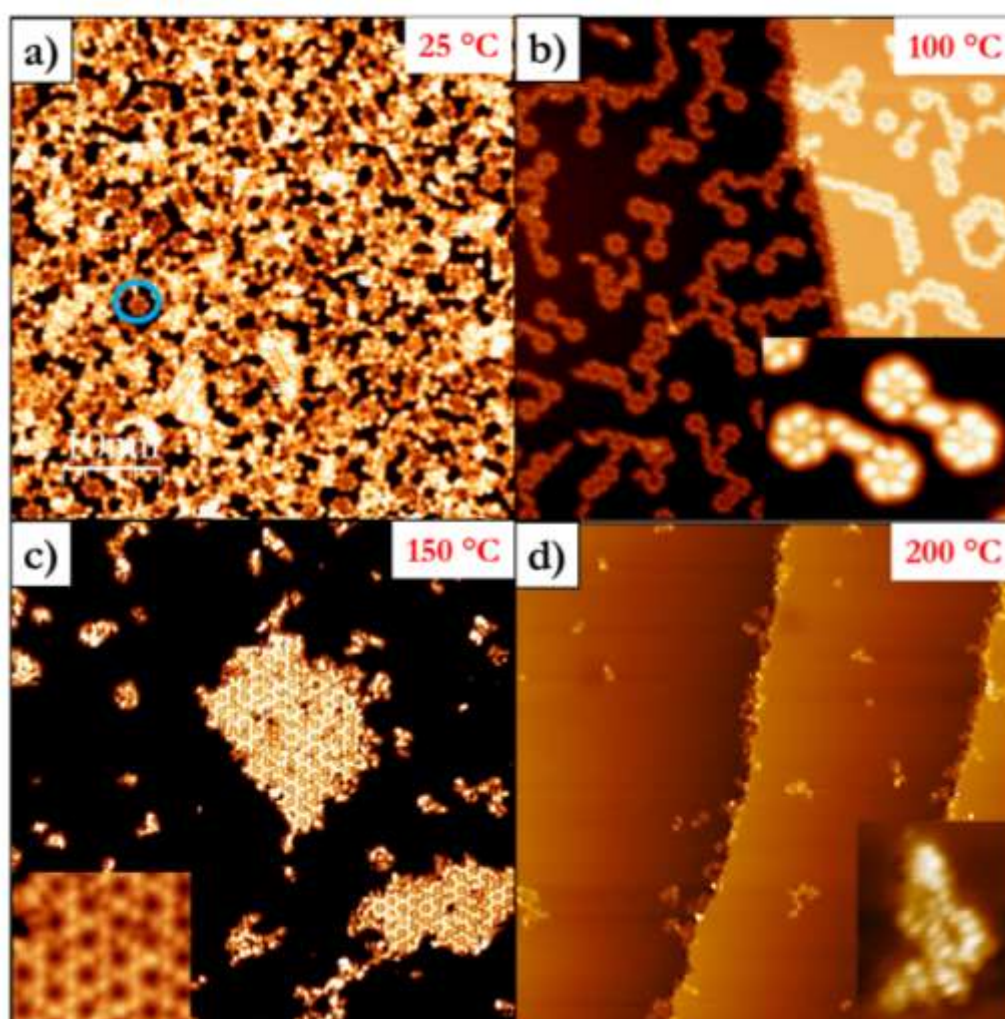
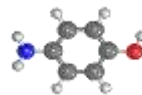


Figura VI.7. Imágenes de LT- STM (50×50) nm² del sistema p-AP/Cu(111): a) Tras la evaporación de las moléculas a 25 °C, $I_t = 35$ pA y $V_b = 1$ V. b) Tras un tratamiento térmico a 100 °C, $I_t = 40$ pA y $V_b = 1,2$ V. El recuadro muestra el comienzo de unión de dos estructuras. c) Tras un tratamiento térmico a 150 °C, $I_t = 35$ nA y $V_b = 1$ V. En el recuadro se presenta un zoom de la configuración interna de las moléculas. d) Tras un tratamiento térmico a 200 °C, $I_t = 35$ pA y $V_b = 1,2$ V. El recuadro muestra un zoom de un agregado de moléculas.



Por una parte, al evaporar las moléculas p-AP sobre el sustrato caliente, la molécula experimenta un cambio químico (perdida del hidrógeno del alcohol y uno de la amina) tan pronto como entra en contacto con la superficie y, una vez transformada, difunde sobre la misma hasta formar estructuras estables con otras moléculas que se encuentre. Además, en este procedimiento, la superficie está recibiendo un aporte constante de moléculas, con un flujo bajo, dándole tiempo a las moléculas para rotar y difundir antes de reaccionar entre si.

Por otra parte, al depositar las moléculas p-AP sobre el sustrato a temperatura ambiente, se parte de una situación más desordenada que en el caso anterior. En este procedimiento experimental, el recubrimiento inicial es cercano a una monocapa (ver Figura VI.7.a). Esto provoca que, durante el calentamiento, las moléculas encuentren mayor impedimento para difundir y rotar y por tanto reaccionarán a través de la vía más fácil, aunque sea la menos energética, encontrando mínimos locales de energía. La disminución gradual del recubrimiento se debe a la desorción de las moléculas que no han reaccionado ya que, a diferencia del caso anterior, no hay un aporte adicional de material.

Por todo ello, al cambiar el tipo de procedimiento, es decir, al cambiar el orden del calentamiento térmico del sustrato con respecto a la deposición molecular, cambiamos la concentración inicial del precursor molecular, lo que tiene un efecto en la frecuencia de colisión, en los grados de rotación y en la difusión superficial de las especies moleculares. Como consecuencia se activan distintos mecanismos que estabilizan estructuras distintas y cuya temperatura de formación depende también del procedimiento seguido (ver Figura VI.7). Sin embargo, las transformaciones energéticas o químicas que sufren las moléculas p-AP sobre la superficie son básicamente las mismas en ambos métodos. Esto se puede apreciar comparando los espectros N 1s y O 1s de deposición a temperatura ambiente seguido de calentamiento (ver de la Figura VI.8) con los espectros de la deposición sobre el sustrato caliente (ver Figura VI.3). La forma de los espectros de fotoemisión obtenidos con ambos procedimientos son muy similares, y tan solo se aprecia una disminución gradual de la intensidad de todas las señales de XPS para el caso de deposición a temperatura ambiente con posterior calentamiento, que está relacionada con la desorción molecular. Podemos, por tanto, concluir que aunque las estructuras supramoleculares que se forman con ambos procedimientos son distintas, aunque la naturaleza química de las especies es la misma.

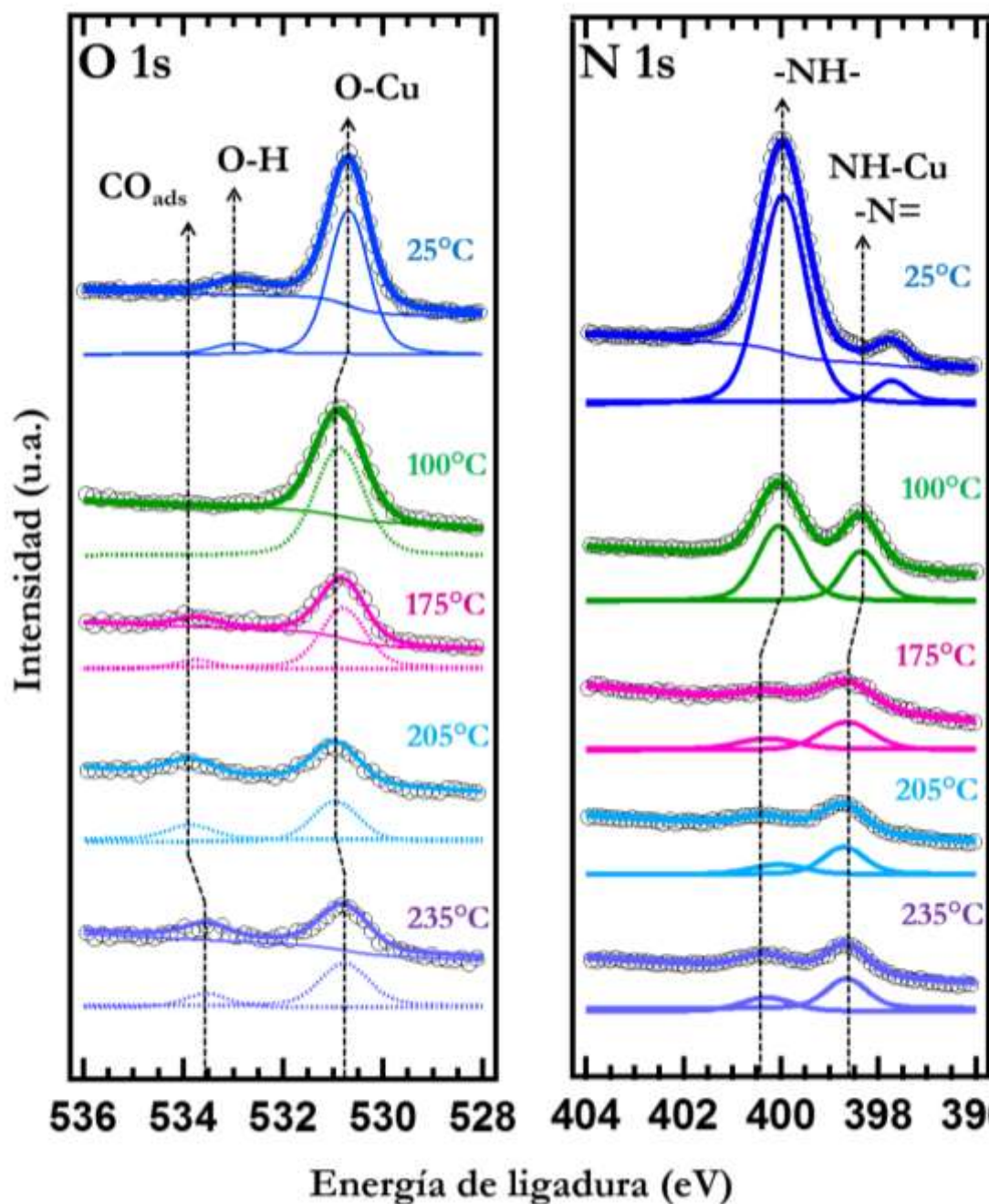
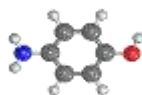
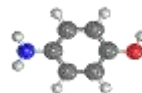


Figura VI.8. Espectros de fotoemisión correspondientes al sistema p-AP/Cu(111) en función de los distintos tratamientos térmicos. a) Niveles internos O 1s, $h\nu = 650$ eV y b) niveles internos N 1s, $h\nu = 500$ eV. En cada región se muestra la especie química correspondiente a cada señal de fotoemisión.

La Figura VI.7.b muestra como en el caso de control cinético, para una temperatura de 100 °C, no se estabilizan estructuras "tipo flor", sino que se generan otras en las que estas



aparecen unidas por líneas moleculares, tal y como se detalla en la Figura VI.9. Se puede observar como esta configuración es ligeramente diferente al caso de la denominada estructura tipo “flores unidas” obtenida mediante el procedimiento de deposición con sustrato caliente. En dicha estructura, la zona intermedia tenía un aspecto trigonal que se adscribía a la presencia de un átomo de cobre ligando tres moléculas p-AP (figura VI.5). En el caso de la Figura VI.9, la zona intermedia entre estructuras tipo flor no es trigonal sino lineal y aparece con una longitud mayor que en el caso anterior. Esta estructura podría corresponder con la presencia de un átomo de cobre en dicha zona intermedia que ligara solo dos moléculas p-AP en una configuración como la detallada en la Figura VI.9.b. No obstante, la presencia de más de un átomo de cobre en la zona entre estructuras "tipo flor" no se descarta.

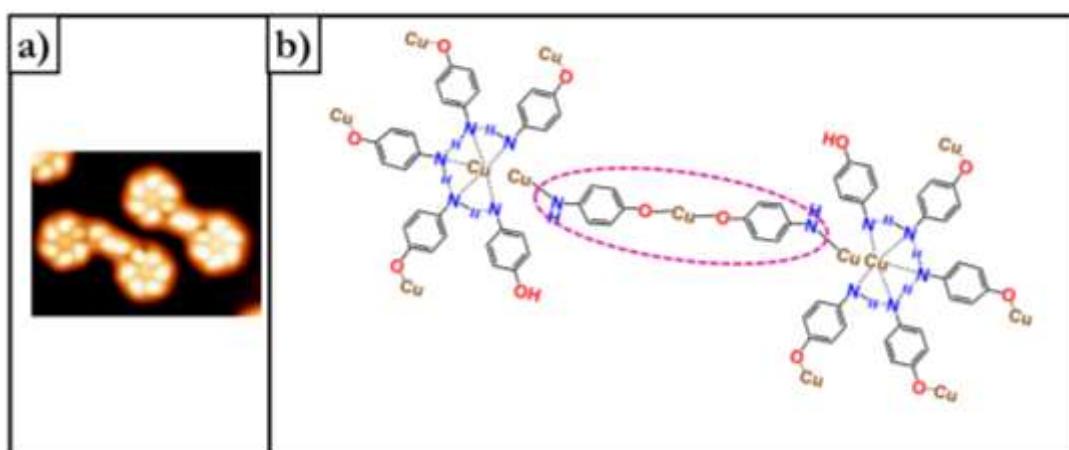
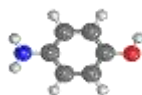


Figura VI.9. Modelo geométrico propuesto para la estructura “tipo flores unidas”: a) Imagen LT-STM correspondiente al sistema p-AP/Cu(111) tras un calentamiento a 100 °C. b) Modelo propuesto para la unión entre las estructuras “tipo flor” con simetría lineal a través de un adátomo de cobre y dos moléculas p-AP. El índice de coordinación del cobre es dos. Los modelos se han realizado con el programa Chemdraw.

Algo parecido ocurre con las redes bidimensionales obtenidas, las cuales para el procedimiento de deposición a temperatura ambiente con posterior calentamiento (Figura VI.7c) se estabilizan en otro tipo de estructuras diferentes al caso de deposición con el sustrato caliente. La red mostrada en la Figura VI.10.a está formada por la unión lineal de las moléculas p-AP a través de adátomos de cobre que generan estructuras de tipo triangular y hexagonal denominadas redes tipo Kagome (ver Figura VI.10.b) [305], [308]. La periodicidad



media entre los poros de la red hexagonal, ~ 2 nm, permite determinar que la red presenta enlaces metal-orgánicos entre varios átomos de cobre y moléculas p-AP.

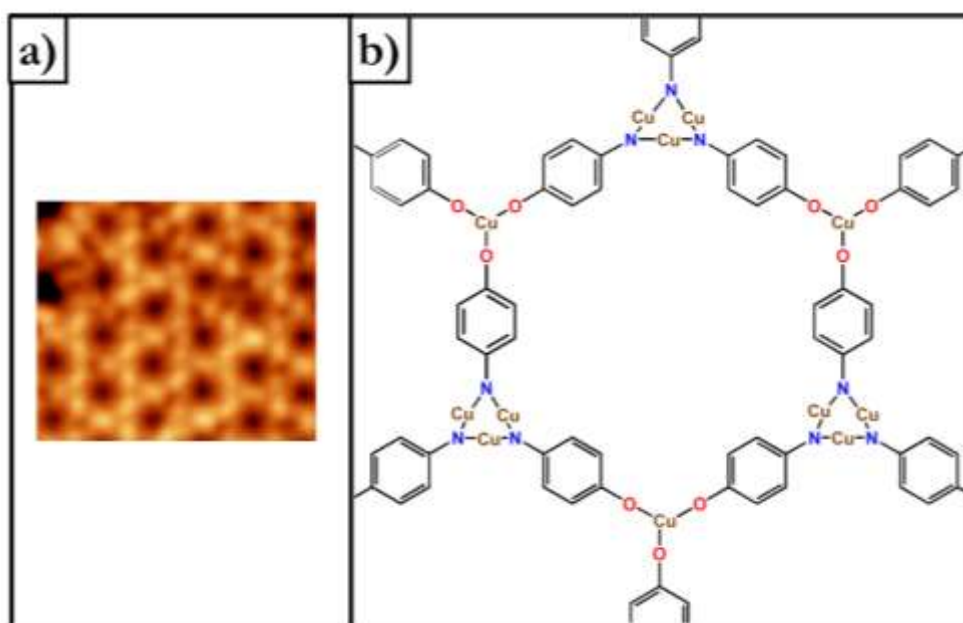
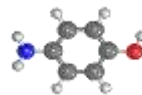


Figura VI.10: Modelo geométrico propuesto para la red bidimensional: a) Imágenes LT-STM correspondientes al sistema p-AP/Cu(111) con posterior calentamiento del sistema a 150 °C. b) Modelo de la estructura propuesta a partir de la unión de las moléculas p-AP con adátomos de cobre originando una red tipo Kagome con simetría hexagonal. Los modelos se han realizado con el programa Chemdraw.

En cuanto a las diferencias de la naturaleza de las redes obtenidas con los dos procedimientos, la red tipo Kagome presenta en su estructura una mayor concentración de adátomos de cobre. Hay que tener en cuenta que a la temperatura en la que se empiezan a formar estas redes, 150 °C, hay un recubrimiento de material más bajo que con el procedimiento de depósito con sustrato caliente, ya que gradualmente se ha ido desorbiendo material sin que haya un aporte adicional de moléculas. Por ello, se espera que, al haber más superficie libre de especies moleculares, la cantidad de adátomos de cobre sea mayor. Esto explicaría que para esta temperatura la red de coordinación obtenida tenga una mayor proporción de átomos de cobre que en el caso del procedimiento por deposición en caliente.

VI.2. Conclusiones

El análisis físico-químico de la reactividad de las moléculas p-AP sobre Cu(111) en función de la temperatura se ha investigado a través de dos experimentos independientes. El primero



consiste en la deposición de las moléculas sobre la superficie a diferentes temperaturas, es decir, en evaporaciones sobre sustrato caliente. El segundo experimento consiste en la deposición de las moléculas sobre la superficie a temperatura ambiente y su posterior calentamiento. En los dos procedimientos experimentales se consigue la síntesis de distintas conformaciones estructurales en función de la temperatura seleccionada. La realización de ambas estrategias de calentamiento nos permite evaluar el papel de la cinética frente a la termodinámica de las reacciones químicas en superficie.

Los datos medidos de HR-XPS muestran que la superficie de Cu(111) induce la deshidrogenación del grupo alcohol y la deshidrogenación parcial del grupo amino de la molécula p-AP a temperatura ambiente. La formación de enlaces metal-orgánicos requiere de tratamiento térmico, presumiblemente para obtener un número adecuado de adátomos superficiales de cobre.

Para los dos tipos de procedimientos experimentales utilizados se obtienen estructuras que, aunque similares, no son idénticas ni suceden a las mismas temperaturas. Los parámetros que parecen ser más relevantes son el recubrimiento de especies moleculares, que es diferente según el tipo de proceso seguido, y la temperatura. El recubrimiento condiciona el mecanismo de nucleación de la formación de las redes ya que determina la movilidad de las especies químicas. Por otro lado, la temperatura condiciona la cantidad de adátomos que se encuentran difundiendo sobre la superficie. Así pues, cuando la reacción está controlada por la cinética (deposición y calentamiento posterior) se forman redes tipo Kagome, y cuando el control es termodinámico (evaporaciones en caliente) se forman redes hexagonales.

Finalmente hay que señalar la capacidad de los adátomos de cobre para formar estructuras estables con diferentes números de coordinación. Según el procedimiento experimental que se lleve a cabo, se favorece la nucleación de las redes con un determinado índice de coordinación que condiciona la simetría y afecta a la estructura final.

VII. Conclusiones generales

En esta tesis se han investigado y desarrollado nuevos mecanismos de acoplamientos moleculares a través del método de síntesis en superficie usando como precursor orgánico la molécula para-aminofenol. Para ello, se ha estudiado la reactividad química de dicha especie en tres superficies metálicas: Cu(110), Pt(111) y Cu(111) en función de la temperatura. La caracterización del mecanismo de reacción, así como el análisis de los productos finales, se ha llevado a cabo mediante un estudio con distintas técnicas experimentales de superficie, **STM, STS, nc-AFM, LEED, HRXPS y NEXAFS**, combinadas con cálculos y simulaciones computacionales **DFT**.

Siguiendo la estrategia bottom-up, los estudios del comportamiento físico-químico de las moléculas p-AP se dividen en dos etapas. En una primera etapa se ha investigado el mecanismo de adsorción de las moléculas p-AP a temperatura ambiente en las distintas superficies metálicas. En una segunda etapa, se ha inducido el acoplamiento entre las moléculas adsorbidas sobre esas superficies mediante un tratamiento térmico específico.

A continuación, se exponen brevemente los principales resultados obtenidos de los experimentos realizados en esta tesis.

1. En relación a la adsorción de las moléculas p-AP sobre las superficies Cu(110), Pt(111) y Cu(111) a temperatura ambiente, la diferente naturaleza y orientación de las superficies induce procesos de auto-ensamblado que llevan a diferentes ordenamientos de las moléculas p-AP. Por otro lado, en estos procesos se producen además distintas transformaciones químicas en las moléculas según la naturaleza de la superficie sin que se genere ningún acoplamiento químico entre ellas. Las moléculas se orientan con el anillo de benceno paralelo a la superficie para los sistemas Cu(110) y Pt(111), manifestando una ligera rotación en el caso Cu(111).

Desde un punto de vista estructural podemos destacar que:

- En el caso del sustrato **Cu(110)**, las moléculas p-AP se auto-ensamblan formando una red ordenada con simetría (4×4) con respecto a las principales direcciones cristalográficas del metal.
- En el caso del sustrato **Cu(111)**, las moléculas p-AP se organizan formando una capa ordenada que sigue una simetría $[(-3, 0), (-4, 8)]$ con respecto a la superficie del monocristal. Las moléculas forman cadenas lineales que interaccionan entre sí mediante enlaces coordinación a través de los adátomos de la superficie.
- En el caso del sustrato **Pt(111)**, las moléculas p-AP presentan un orden a corto alcance. Las moléculas se adsorben principalmente con una orientación de 30° con respecto a las principales direcciones cristalográficas del metal. La señal túnel de la molécula p-AP

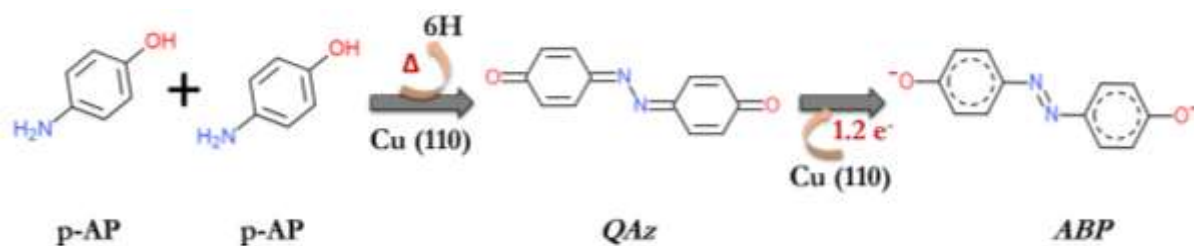
presenta morfología romboidal a diferencia de la morfología circular de las superficies de cobre.

Por otro lado, durante el proceso de adsorción de las moléculas sobre las distintas superficies a temperatura ambiente también se generan desde un punto de vista químico una serie de modificaciones relacionadas principalmente con los dos grupos reactivos que la forman. Dichos cambios químicos se exponen a continuación.

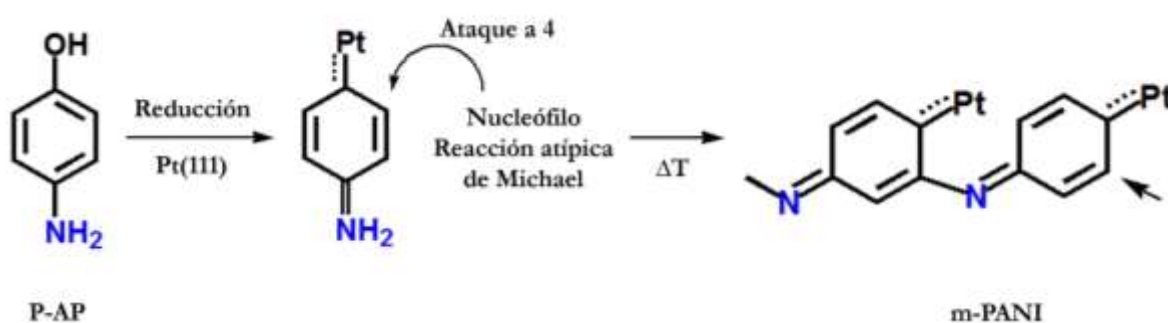
- **Con respecto al grupo NH_2 :** se produce una deshidrogenación parcial del grupo amino que es altamente eficiente en las dos superficies de cobre, mientras que es incompleta para el caso del platino (30 % de las moléculas).
- **Con respecto al grupo OH :** las tres superficies inducen la deshidrogenación del grupo alcohol. Sin embargo, la mayor actividad catalítica del platino favorece la oxidación de una parte de las moléculas a su grupo carbonilo (30 % de las moléculas).

2. En relación a la activación térmica del p-AP sobre las superficies Cu(110), Pt(111) y Cu(111), se obtienen materiales diferentes con distintas composiciones, propiedades y dimensionalidades, los cuales se describen a continuación:

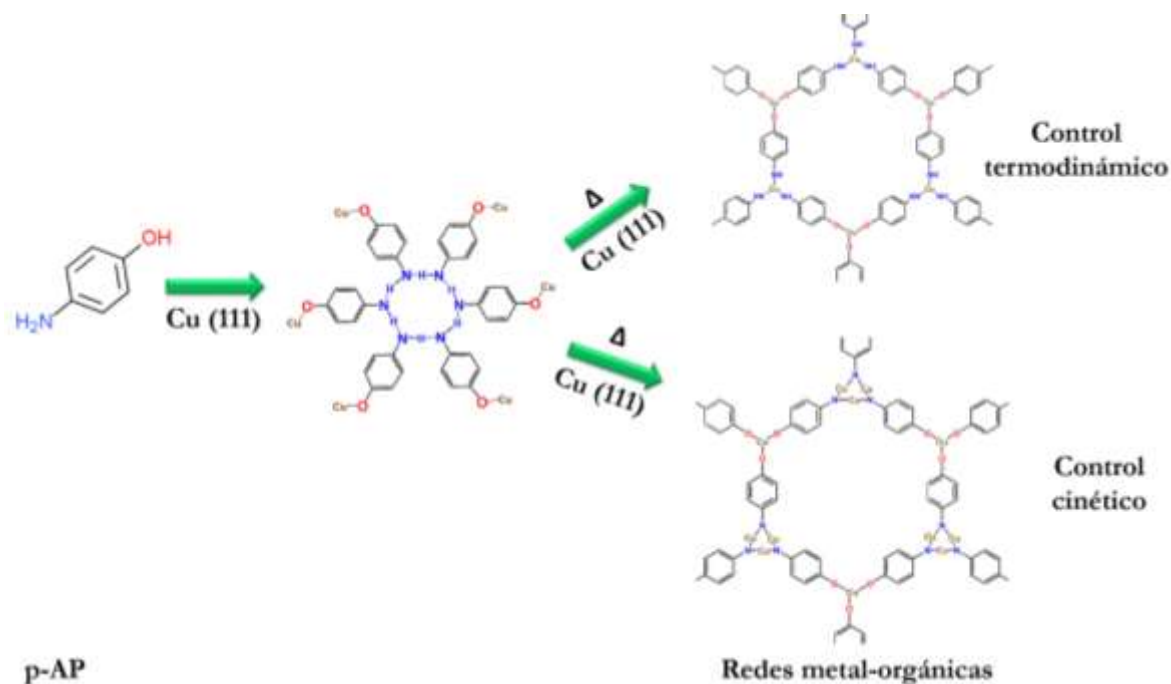
- En el caso de **p-AP/Cu (110) a 250 °C** se activa la reacción de dimerización entre los átomos de nitrógeno de las moléculas p-AP a través de un acoplamiento tipo “azina” ($\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$). Esto resulta en la formación de la molécula quinonazina, QAz, formando una estructura ordenada sobre la superficie. La combinación de la naturaleza de la molécula QAz con la de la superficie Cu(110) origina un proceso de transferencia de carga desde el sustrato a la molécula QAz. Dicha molécula recibe aproximadamente 1,2 electrones adicionales que generan una fuerte reorganización de la carga intramolecular produciendo la recuperación parcial del carácter aromático de los anillos de benceno que induce un carácter tipo “azo” en el enlace entre los átomos de nitrógeno, $\text{N}=\text{N}$.



- En el caso de **p-AP/Pt (111)** a 200 °C, la activación térmica induce la reacción de reducción del oxígeno de las moléculas p-AP generando una reacción atípica de Michael entre los precursores (Csp^2-N). Esto resulta en la formación de oligómeros 1D de *meta*-polianilina (m-PANI). A pesar de que la configuración del precursor molecular es *para*, la superficie orienta e induce la reacción en configuración *meta*. La m-PANI presenta un gran interés debido a sus propiedades magnéticas.



- En el caso de **p-AP/Cu (111)**, aunque las conclusiones son preliminares, la activación térmica activa la formación de redes metal-orgánicas 2D a partir de reacciones de los grupos funcionales con los átomos del metal (Cu-N y Cu-O). Dependiendo del procedimiento de calentamiento experimental que se siga, “evaporaciones sobre sustrato caliente” o “evaporación y posterior calentamiento”, se produce la síntesis de redes con distintas conformaciones estructurales que se generan a distintas temperaturas. Este



diferente comportamiento se explica en base al papel que juegan la cinética y la termodinámica de las reacciones químicas en superficies.

A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

- Hemos demostrado que la utilización del método de síntesis en superficie permite obtener a partir de una misma y simple molécula precursora, distintos materiales, de distinta dimensionalidad y con distintas propiedades, simplemente cambiando la orientación y la naturaleza de la superficie. Este resultado demuestra su gran potencial y versatilidad.
- Hemos conseguido desarrollar nuevos mecanismos de reacción de forma selectiva y eficiente, que son una alternativa a la reacción de tipo Ullmann.
- Hay que destacar la novedad de los mecanismos desarrollados en este trabajo debido a que no han sido descritos con anterioridad.
- Los éxitos de estos resultados se deben a las propiedades únicas que presentan las superficies demostrando que el papel de la superficie en la síntesis de nuevos materiales es crucial.
- La información obtenida en este trabajo permite inferir que dependiendo de la superficie elegida se activan distintos acoplamientos selectivos de los grupos funcionales químicos. Este resultado es de gran relevancia porque proporciona el conocimiento necesario para el control y diseño de nuevos nanomateriales.
- Si bien en el presente trabajo doctoral se ha investigado el comportamiento físico-químico de dos grupos funcionales químicos (grupo amina y grupo alcohol) utilizando 3 superficies distintas (Cu(111), Cu(110) y Pt(111)), la gran variedad de grupos funcionales existentes así como de orientaciones y superficies metálicas abre un potente campo de investigación para obtener el conocimiento necesario para la síntesis de los materiales del futuro.
- Por todo ello, estos resultados demuestran el importante potencial del uso de la estrategia de síntesis en superficie para fabricar “*à la carte*” heteroestructuras orgánicas únicas y con gran interés tecnológico.

VIII. Bibliografía

- [1] Callister, William D., and David G. Rethwisch. *Materials science and engineering*. Vol. 5. NY: John Wiley & Sons, **2011**.
- [2] Bartolomé, F., Damborenea, J. D., García Fierro, J. L., Figueras, A., González de la Campa, J., Hernando, A., Mijangos, C., Serafín Moya, J., Pascual, J., San Román, J., & Zaldo, C. *Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI*. **2007**.
- [3] Feynman, R., P. "There's plenty at room at the bottom." **1960**.
- [4] Martín-Gago, J. Á., Briones, C., Casero, E., & Serena, P. A. *El mundo en tus manos: Las claves de la nanociencia y la nanotecnología*. **2014**.
- [5] Vázquez, A. "El 'top' 5 de nuevos materiales que cambiarán el mundo," *Investigación y Desarrollo*, **2019**.
- [6] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. *C60: Buckminsterfullerene*. *Nature*, 318, 162–163, **1985**.
- [7] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I., Dubonos, S. V., & Firsov, A. A. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. *Nature*, 438, 197–200, **2005**.
- [8] Han, M. Y., Özyilmaz, B., Zhang, Y., & Kim, P. *Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons*. *Physical review letters*, 98, 20, 206805, **2007**.
- [9] Sun, Q., Zhang, R., Qiu, J., Liu, R., & Xu, W. *On-Surface Synthesis of Carbon Nanostructures*. *Advanced Materials*, 30, 17, 1705630, **2018**.
- [10] Fiori, G., Bonaccorso, F., Iannaccone, G., Palacios, T., Neumaier, D., Seabaugh, A., Banerjee, S. K., & Colombo, L. *Electronics based on two-dimensional materials*. *Nature nanotechnology*, 9, 10, 768-779, **2014**.
- [11] Bhimanapati, G. R., Lin, Z., Meunier, V., Jung, Y., Cha, J., Das, S., ... & Liang, L. *Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene*. *ACS Nano*, 9, 12, 11509–11539, **2015**.
- [12] Ding, S. Y., & Wang, W. *Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications*. *Chem. Soc. Rev*, 42, 2, 548–568, **2013**.
- [13] Moreno, C., Vilas-Varela, M., Kretz, B., Garcia-Lekue, A., Costache, M. V., Paradinas, M., Panighel, M., Ceballos, G., O. Valenzuela, S., Peña, D., & Mugarza. *Bottom-up synthesis of multifunctional nanoporous graphene*. *Science*, 360, 6385, 199–203, **2018**.
- [14] Schirber, M. *Focus: Nobel Prize—Topological Phases of Matter*. *Physics*, 9, 116, **2016**.
- [15] Alpichshev, Z., Analytis, J. G., Chu, J. H., Fisher, I. R., Chen, Y. L., Shen, Z. X., Fang, A., & Kapitulnik, A. *STM Imaging of Electronic Waves on the Surface of Bi₂Te₃: Topologically Protected Surface States and Hexagonal Warping Effects*. *Physical review letters*, 104, 1,

- 016401, **2010**.
- [16] Zangwill, A *Physics at Surfaces*. Cambridge university press, **1996**.
- [17] Ibach, H. *Physics of surfaces and interfaces*. Springer Berlin, **2006**.
- [18] Langmuir, I. *Surface chemistry*. Nobel Lecture., **1932**.
- [19] Ertl, G. *Reactions at Surfaces : From Atoms to Complexity*. (Nobel Lecture), Angewandte Chemie International Edition, 47, 19, 3524-3535, **2008**.
- [20] Martín, N., & Michel, E.G. *Los procesos catalíticos vistos con detalle atómico*. EL PAIS, **2007**.
- [21] Böttcher, A., Niehus, H., Schwegmann, S., Over, H., & Ertl, G. *CO Oxidation Reaction over Oxygen-Rich Ru (0001) Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry B, 101, 51, 11185-11191 **1997**.
- [22] Schiller, F., Ilyn, M., Pérez-Dieste, V., Escudero, C., Huck-Iriart, C., Ruiz del Arbol, N., Hagman, B., R. Merte, L., Bertram, F., Shipilin, M., Blomberg, S., Gustafson, J., Lundgren, E., & Ortega, J.E. *Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on a Curved Pd Crystal: Spatial Variation of Active and Poisoning Phases in Stationary Conditions*. J. Am. Chem. Soc., 140, 47, 16245–16252, **2018**.
- [23] Freund, H. *Adsorption of Gases on Complex Solid Surfaces*. Angewandte chemie international edition in english, 36, 5, 452-475, **1997**.
- [24] Duke, C. B. *Surface science: the first thirty years*. SurSc, 1994, 299, vii-viii, **1994**.
- [25] Besenbacher, F., Lauritsen, J. V., & Wendt, S. *STM studies of model catalysts*. Nano Today, 2, 4, 30–39, **2007**.
- [26] Gourdon, A. *On-Surface Covalent Coupling in Ultrahigh Vacuum*. Angewandte Chemie International Edition, 47, 37, 6950-6953, **2008**.
- [27] Méndez, J., López, M. F., & Martín-Gago, J. A. *On-surface synthesis of cyclic organic molecules*. Chem. Soc. Rev., 40, 9, 4578–4590, **2011**.
- [28] Lindner, R., & Kühnle, A. *On-surface reactions*. ChemPhysChem, 16, 8, 1582–1592, **2015**.
- [29] Dong, L., Liu, P. N., & Lin, N. *Surface-Activated Coupling Reactions Confined on a Surface*. Accounts of chemical research, 48, 10, 2765-2774, **2015**.
- [30] Held, P. A., Fuchs, H., & Studer, A. *Covalent-Bond Formation via On-Surface Chemistry*. Chemistry. Chemistry–A European Journal, 2017, 23, 25, 5874-5892, **2017**.
- [31] Shen, Q., Gao, H. Y., & Fuchs, H. *Nano Today Frontiers of on-surface synthesis : From principles to applications*. Nano Today, 13, 77–96, **2017**.
- [32] Di Giovannantonio, M., & Contini, G. *Reversibility and intermediate steps as key tools for the growth of extended ordered polymers via on-surface synthesis*. Journal of Physics: Condensed

- Matter, 30, 9, 093001, **2018**.
- [33] Wang, T., & Zhu, J. *Confined on-surface organic synthesis: strategies and mechanisms*. Surface Science Reports, 74, 2, 97-140, **2019**.
- [34] Clair, S., & de Oteyza, D. G. *Controlling a Chemical Coupling Reaction on a Surface: Tools and Strategies for On-Surface Synthesis*. Chemical reviews, 119, 7, 4717-4776, **2019**.
- [35] Zwaneveld, N. A., Pawlak, R., Abel, M., Catalin, D., Gimes, D., Bertin, D., & Porte, L. *Organized Formation of 2D Extended Covalent Organic Frameworks at Surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 130, 21, 6678-6679, **2008**.
- [36] Grill, L., Dyer, M., Lafferentz, L., Persson, M., Peters, M. V., & Hecht, S. *Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks*. Nature nanotechnology, 2, 11, 687-691, **2007**.
- [37] Otero, G., Biddau, G., Sánchez-Sánchez, C., Caillard, R., López, M. F., Rogero, C., Palomares, F. J., Cabello, N., Basanta, M. A., Ortega, J., Méndez, J., M. Echavarren, A., Pérez, R., Gómez-Lor, B., & Martín-Gago, J. Á. *Fullerenes from aromatic precursors by surface-catalysed cyclodehydrogenation*. Nature, 454, 7206, 865-868, **2008**.
- [38] Méndez, J., López, M. F., & Martín-Gago, J. A. *On-surface synthesis of cyclic organic molecules*. Chem. Soc. Rev., 40, 9, 4578-4590, **2011**.
- [39] Cai, J., Ruffieux, P., Jaafar, R., Bieri, M., Braun, T., Blankenburg, S., Muoth, M., P. Seitsonen, A., Saleh, M., Feng, X., Müllen, K., & Fasel, R. *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*. Nature, 466, 7305, 470-473, **2010**.
- [40] Ruiz del Árbol, N., Palacio, I., Otero-Irurueta, G., Martínez, J. I., de Andrés, P. L., Stetsovych, O., Moro-Lagares, M., Mutombo, P., Svec, M., Jelinek, P., Cossaro, A., Floreano, L., Ellis, G. J., López, M. F., & Martín-Gago, J. A. *On-Surface Bottom-Up Synthesis of Azine Derivatives Displaying Strong Acceptor Behavior*. Angewandte Chemie, 130, 28, 8718-8722, **2018**.
- [41] Sanchez-Valencia, J. R., Dienel, T., Gröning, O., Shorubalko, I., Mueller, A., Jansen, M., Amsharov, K., Ruffieux, P. & Fasel, R. *Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes*. Nature, 512, 1, 61-64, **2014**.
- [42] Wang, T., Huang, J., Lv, H., Fan, Q., Feng, L., Tao, Z., ... & Zhu, J. *Kinetic strategies for the formation of graphyne nanowires via Sonogashira coupling on Ag (111)*. Journal of the American Chemical Society, 140, 41, 13421-13428, **2018**.
- [43] Kong, H., Yang, S., Gao, H., Timmer, A., Hill, J. P., Díaz Arado, O., Monig, H., Huang, X., Tang, Q., Ji, Q. & Liu, W. *Substrate-mediated C-C and C-H coupling after dehalogenation*. Journal of the American Chemical Society, 139, 10, 3669-3675, **2017**.

- [44] Pinardi, A. L., Otero-Irurueta, G., Palacio, I., Martinez, J. I., Sanchez-Sanchez, C., Tello, M., Rogero, C.,... & Martín-Gago, J. A. *Tailored formation of n-doped nanoarchitectures by diffusion-controlled on-surface (Cyclo)Dehydrogenation of heteroaromatics*. ACS nano, 7, 4, 3676-3684, **2013**.
- [45] Liu, J., Chen, Q., Xiao, L., Shang, J., Zhou, X., Zhang, Y., ... & Wu, K. *Lattice-directed formation of covalent and organometallic molecular wires by terminal alkynes on Ag surfaces*. ACS Nano, 9, 6, 6305–6314, **2015**.
- [46] Kalashnyk, N., Salomon, E., Mun, S. H., Jung, J., Giovanelli, L., Angot, T., Dumur, F., Gigmes, D. & Clair, S. *The Orientation of Silver Surfaces Drives the Reactivity and the Selectivity in Homo-Coupling Reactions*. ChemPhysChem, 19, 15, 1802–1808, **2018**.
- [47] Dienstmaier, J. F., Medina, D. D., Dogru, M., Knochel, P., Bein, T., Heckl, W. M., & Lackinger, M. *Isoreticular two-dimensional covalent organic frameworks synthesized by on-surface condensation of diboronic acids*. ACS Nano, 6, 8, 7234–7242, **2012**.
- [48] Cirera, B., Zhang, Y. Q., Björk, J., Klyatskaya, S., Chen, Z., Ruben, M., Barth, J. V., & Klappenberger, F. *Synthesis of Extended Graphdiyne Wires by Vicinal Surface Templating*. Nano letters, 14, 4, 1891-1897, **2014**.
- [49] Zhong, D., Franke, J. H., Podiyanachari, S. K., Blömker, T., Zhang, H., Kehr, G., Erker, G., Fuchs, H. & Chi, L. *Linear Alkane Polymerization on a Gold Surface*. Science, 334, 6053, 213-216, **2011**.
- [50] Zhou, X., Bebensee, F., Yang, M., Bebensee, R., Cheng, F., He, Y., Shen, Q., Shang, J., Liu, Z., Besenbacher, F., Linderoth, T. R. & Wu, K. *Steering surface reaction at specific sites with self-assembly strategy*. ACS Nano, 11, 9, 4397–9404, **2017**.
- [51] Ullmann, F., & Bielecki, J. *Ueber synthesen in der biphenylreihe*. Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft, 34, 2, 2174–2185, **1901**.
- [52] Lackinger, M. *Surface-assisted Ullmann coupling*. Chemical Communications, 53, 56, 7872-7885, **2017**.
- [53] Hla, S. W., Bartels, L., Meyer, G., & Rieder, K. H. *Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering*. Physical Review Letters, 85, 13, 2777-2780, **2000**.
- [54] Sun, Q., Cai, L., Ding, Y., Ma, H., Yuan, C., & Xu, W. *Single-molecule insight into Wurtz reactions on metal surfaces*. Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 4, 2730-2735, **2016**.
- [55] Sun, Q., Cai, L., Ma, H., Yuan, C., & Xu, W. *The stereoselective synthesis of dienes through dehalogenative homo coupling of terminal alkenyl*. Chemical Communications, 52, 35, 6009-6012, **2016**.

- [56] Sun, Q., Cai, L., Ma, H., Yuan, C., & Xu, W. Dehalogenative *Homocoupling of Terminal Alkynyl Bromides on Au(111): Incorporation of Acetylenic Scaffolding into Surface Nanostructures*. ACS nano, 10, 7, 7023-7030, **2016**.
- [57] Sanchez-Sanchez, C., Nicolăi, A., Rossel, F., Cai, J., Liu, J., Feng, X., Müllen, K., Ruffieux, P., Fasel, R. & Meunier, V. *On-Surface Cyclization of ortho- Dihalotetracenes to Four and Six-membered Rings*. Journal of the American Chemical Society, 139, 48, 17617-17623, **2017**.
- [58] Lafferentz, L., Eberhardt, V., Dri, C., Africh, C., Comelli, G., Esch, F., Hecht, S. & Grill, L. *Controlling on-surface polymerization by hierarchical and substrate-directed growth*. Nature chemistry, 4, 3, 215-220, **2012**.
- [59] Simonov, K. A., Vinogradov, N. A., Vinogradov, A. S., Generalov, A. V., Zagrebina, E. M., Svirskiy, G. I., ... & Preobrajenski, A.B. *From Graphene Nanoribbons on Cu (111) to Nanographene on Cu (110): Critical Role of Substrate Structure in the Bottom-Up Fabrication Strategy*, ACS nano, 9,9, 8997-9011, **2015**.
- [60] Talirz, L., Ruffieux, P., & Fasel, R. *On-Surface Synthesis of Atomically Precise Graphene Nanoribbons*. Adv. Mater., 28, 29, 6222–6231, **2016**.
- [61] Abyazisani, M., MacLeod, J. M., & Lipton-Duffin, J. *Cleaning up after the Party: Removing the Byproducts of On-Surface Ullmann Coupling*. ACS Nano, 13, 8, 9270–9278, **2019**.
- [62] Fan, Q., Wang, T., Liu, L., Zhao, J., Zhu, J., & Gottfried, J. M. *Tribromobenzene on Cu(111): Temperature-dependent formation of halogen-bonded, organometallic, and covalent nanostructures*. J. Chem. Phys., 142, 10, 101906, **2015**.
- [63] Lipton-Duffin, J. A., Ivasenko, O., Perepichka, D. F., & Rosei, F. *Synthesis of polyphenylene molecular wires by surface-confined polymerization*. Small, 5, 5, 592–597, **2009**.
- [64] Gutzler, R., Walch, H., Eder, G., Kloft, S., Heckl, W. M., & Lackinger, M. *Surface mediated synthesis of 2D covalent organic frameworks : 1 , 3 , 5-tris (4-bromophenyl) benzene on graphite (001) , Cu (111) , and Ag (110)*. Chemical communications, 29, 4456-4458, **2009**.
- [65] Bombis, C., Ample, F., Lafferentz, L., Yu, H., Hecht, S., Joachim, C., & Grill, L. *Single Molecular Wires Connecting Metallic and Insulating Surface Areas*. Angewandte Chemie International Edition, 48, 52, 9966-9970, **2009**.
- [66] Otero-Irurueta, G., Martínez, J. I., Bueno, R. A., Palomares, F. J., Salavagione, H. J., Singh, M. K., ... & Martín-Gago, J. A. *Adsorption and coupling of 4-aminophenol on Pt(111) surfaces*. Surf. Sci., 646, 5–12, **2016**.
- [67] Bieri, M., Blankenburg, S., Kivala, M., Pignedoli, C. A., Ruffieux, P., Müllen, K., &

- Fasel, R. *Surface-supported 2D heterotriangulene polymers*. ChemComm, 47, 37, 10239–10241, **2011**.
- [68] Fan, Q., Wang, C., Han, Y., Zhu, J., Hieringer, W., Kuttner, J., ... & Gottfried, J. M. *Surface-Assisted Organic Synthesis of Hyperbenzene Nanotroughs*. Angewandte Chemie International Edition, 52, 17, 4668-4672, **2013**.
- [69] Palma, C. A., Diller, K., Berger, R., Welle, A., Björk, J., Cabellos, J. L., ... & Barth, J. V. *Photoinduced C–C Reactions on Insulators toward Photolithography of Graphene Nanoarchitectures*. Journal of the American Chemical Society, 136, 12, 4651-4658, **2014**.
- [70] Sánchez-Grande, A., De la Torre, B., Santos, J., Cirera, B., Lauwaet, K., Chutora, T., ... & Écija, D. *On-Surface Synthesis of Ethynylene-Bridged Anthracene Polymers*. Angewandte Chemie International Edition, 58, 20, 6559-6563, **2019**.
- [71] Sun, Q., Zhang, C., Kong, H., Tan, Q., & Xu, W. *On-surface aryl–aryl coupling via selective C–H activation*. ChemComm, 50, 80, 11825–11828, **2014**.
- [72] Li, Q., Yang, B., Lin, H., Aghdassi, N., Miao, K., Zhang, J., ... & Chi, L. *Surface-Controlled Mono/Diselective ortho C-H Bond Activation*. Journal of the American Chemical Society, 138, 8, 2809-2814, **2016**.
- [73] Sun, Q., Cai, L., Ding, Y., Xie, L., Zhang, C., Tan, Q., & Xu, W. *Dehydrogenative Homocoupling of Terminal Alkenes on Copper Surfaces: A Route to Dienes*. Angewandte Chemie, 127, 15, 4632-4635, **2015**.
- [74] Sun, Q., Cai, L., Wang, S., Widmer, R., Ju, H., Zhu, J., Li, L., He, Y., Ruffieux, P., Fasel, R. & Xu, W. *Bottom-Up Synthesis of Metalated Carbyne*. Journal of the American Chemical Society, 138, 4, 1106-1109, **2016**.
- [75] Pinardi, A. L., Martínez, J. I., Jančařík, A., Stará, I. G., Starý, I., López, M. F., ... & Martín-Gago, J. Á. *Sequential formation of N-doped nanohelicenes, nanographenes and nanodomains by surface-assisted chemical (cyclo)dehydrogenation of heteroaromatics*. Chem. Commun., 50, 13, 1555–1557, **2014**.
- [76] Li, Q., Yang, B., Björk, J., Zhong, Q., Ju, H., Zhang, J., ... & Chi, L. *Hierarchical Dehydrogenation Reactions on a Copper Surface*. Journal of the American Chemical Society, 140, 19, 6076-6082, **2018**.
- [77] Talirz, L., Söde, H., Cai, J., Ruffieux, P., Blankenburg, S., Jafaar, R., ... & Pignedoli, C.A. *Termini of bottom-up fabricated graphene nanoribbon*. J. Am. Chem. Soc., 135, 2060–2063, **2013**.
- [78] Rim, K. T., Siaj, M., Xiao, S., Myers, M., Carpentier, V. D., Liu, L., ... & Nuckolls, C. *Forming Aromatic Hemispheres on Transition-Metal Surfaces*. Angewandte Chemie, 119, 41,

- 8037-8041, **2007**.
- [79] Amsharov, K., Abdurakhmanova, N., Stepanow, S., Rauschenbach, S., Jansen, M., & Kern, K. *Towards the Isomer-Specific Synthesis of Higher Fullerenes and Buckybowls by the Surface-Catalyzed Cyclodehydrogenation of Aromatic Precursors*. Angewandte Chemie International Edition, 49, 49, 9392-9396. **2010**.
- [80] Treier, M., Pignedoli, C. A., Laino, T., Rieger, R., Müllen, K., Passerone, D., & Fasel, R. *Surface-assisted cyclodehydrogenation provides a synthetic route towards easily processable and chemically tailored nanographenes*, Nature chemistry, 3, 1, 61-67. **2011**.
- [81] Wiengarten, A., Seufert, K., Auwärter, W., Eciya, D., Diller, K., Allegretti, F., ... & Klappenberger, F. *Surface-assisted Dehydrogenative Homocoupling of Porphine Molecules*. Journal of the American Chemical Society, 136, 26, 9346-9354, **2014**.
- [82] Rogers, C., Chen, C., Pedramrazi, Z., Omrani, A. A., Tsai, H. Z., Jung, H. S., Lin S., Crommie, M. F., & Fischer, F. R. *Closing the Nanographene Gap : Surface-Assisted Synthesis of Peripentacene from 6, 6' -Bipentacene Precursors*. Angewandte Chemie International Edition, 54, 50, 15143-15146, **2015**.
- [83] Hay, A. S. *Oxidative coupling of acetylenes. III*. The Journal of Organic Chemistry, 27, 9, 3320–3321, **1962**.
- [84] Gao, H. Y., Franke, J. H., Wagner, H., Zhong, D., Held, P. A., Studer, A., & Fuchs, H. *Effect of Metal Surfaces in On-Surface Glaser Coupling*, J. Phys. Chem. C, 117, 36, 18595–18602, **2013**.
- [85] Gao, H. Y., Wagner, H., Zhong, D., Franke, J. H., Studer, A., & Fuchs, H. *Glaser coupling at metal surfaces*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 52, 14, 4024–4028, **2013**.
- [86] Sonogashira, K., Tohda, Y., & Hagihara, N. *A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines*. Tetrahedron letters, 16, 50, 4467-4470, **1975**.
- [87] Kanuru, V. K., Kyriakou, G., Beaumont, S. K., Papageorgiou, A. C., Watson, D. J., & Lambert, R. M. *Sonogashira Coupling on an Extended Gold Surface in Vacuo : Reaction of Phenylacetylene with Iodobenzene on Au (111)*. Journal of the American Chemical Society, 132, 23, 8081-8086, **2010**.
- [88] Sánchez-Sánchez, C., Yubero, F., Gonzalez-Elipse, A. R., Feria, L., Sanz, J. F., & Lambert, R. M. *The flexible surface revisited: adsorbate-induced reconstruction, homocoupling, and Sonogashira cross-coupling on the Au (100) surface*. J. Phys. Chem. C, 118, 22, 11677–11684, **2014**.
- [89] Zhang, Y. Q., Kepčija, N., Kleinschrodt, M., Diller, K., Fischer, S., Papageorgiou, A.

- C., ... & Barth, J.V. *Homo-coupling of terminal alkynes on a noble metal surface*. Nature communications, 3, 1, 1-8. **2012**.
- [90] Eichhorn, J., Heckl, W. M., & Lackinger, M. *On-surface polymerization of 1,4-diethynylbenzene on Cu(111)*. Chemical communications, 49, 28, 2900-2902, **2013**.
- [91] Gao, H. Y., Zhong, D., Mönig, H., Wagner, H., Held, P. A., Timmer, A., Studer, A. & Fuchs, H. *Photochemical Glaser Coupling at Metal Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry C, 118, 12, 6272-6277. **2014**.
- [92] Held, P. A., Gao, H. Y., Liu, L., Mück-Lichtenfeld, C., Timmer, A., Moenig, H., ... & Studer, A. *On-Surface Domino Reactions : Glaser Coupling and Dehydrogenative Coupling of a Biscarboxylic Acid To Form Polymeric Bisacylperoxides*. Angewandte Chemie International Edition, 55, 33, 9777-9782, **2016**.
- [93] Sanchez-Sanchez, C., Orozco, N., Holgado, J. P., Beaumont, S. K., Kyriakou, G., Watson, D. J., ... & Lambert, R. M. *Sonogashira cross-coupling and homocoupling on a silver surface: chlorobenzene and phenylacetylene on Ag (100)*. J. Am. Chem. Soc., 137, 2, 940-947, **2015**.
- [94] Fesser, P., Iacovita, C., Wäckerlin, C., Vijayaraghavan, S., Ballav, N., Howes, K., ... & Jung, T. A. *Visualizing the Product of a Formal Cycloaddition of 7,7,8,8-Tetracyanopquinodimethane (TCNQ) to an Acetylene-Appended Porphyrin by Scanning Tunneling Microscopy on Au (111)*. Chemistry—A European Journal, 17, 19, 5246-5250, **2011**.
- [95] Zhou, H., Liu, J., Du, S., Zhang, L., Li, G., Zhang, Y., ... & Gao, H. J. *Direct Visualization of Surface-Assisted Two-Dimensional Diyne Polycyclotrimerization*. Journal of the American Chemical Society, 136, 15, 5567-5570, **2014**.
- [96] Liu, J., Ruffieux, P., Feng, X., Müllen, K., & Fasel, R. *Cyclotrimerization of arylalkynes on Au(111)*. Chemical communications, 50, 76, 11200-11203, **2014**.
- [97] Li, Q., Gao, J., Li, Y., Fuentes-Cabrera, M., Liu, M., Qiu, X., Lin, H., Chi, L. & Pan, M. *Self-assembly directed one-step synthesis of [4] radialene on Cu(100) surfaces*. Nat. Commun., 9, 1, 1-7, **2018**.
- [98] Vollhardt, K. P. C., & Schore, N. E. *Química orgánica: estructura y función*. Omega, **2007**.
- [99] Schlögl, S., Sirtl, T., Eichhorn, J., Heckl, W. M., & Lackinger, M. *Synthesis of two-dimensional phenylene-boroxine networks through in vacuo condensation and on-surface radical addition*. Chem. Commun., 47, 45, 12355-12357, **2011**.
- [100] Marele, A. C., Mas-Balleste, R., Terracciano, L., Rodríguez-Fernández, J., Berlanga, I., Alexandre, S. S., ... & Gómez-Rodríguez, J. M. *Formation of a surface covalent organic framework based on polyester condensation*. Chem. Commun., 48, 54, 6779-81, **2012**.

- [101] Landers, J., Chérioux, F., De Santis, M., Bendiab, N., Lamare, S., Magaud, L., & Coraux, J. *Convergent fabrication of a nanoporous two-dimensional carbon network from an aldol condensation on metal surfaces*. 2D Materials, 1, 3, 034005, **2014**.
- [102] Yue, J. Y., Mo, Y. P., Li, S. Y., Dong, W. L., Chen, T., & Wang, D. *Simultaneous construction of two linkages for the on-surface synthesis of imine–boroxine hybrid covalent organic frameworks*. Chem. Sci., 8, 2169–2174, **2017**.
- [103] Weigelt, S., Busse, C., Bombis, C., Knudsen, M. M., Gothelf, K. V., Strunskus, T., ... & Linderoth, T. R. *Covalent Interlinking of an Aldehyde and an Amine on a Au (111) Surface in Ultrahigh Vacuum*. Angewandte Chemie International Edition, 46, 48, 9227-9230, **2007**.
- [104] Weigelt, S., Busse, C., Bombis, C., Knudsen, M. M., Gothelf, K. V., Strunskus, T., ... & Linderoth, T. R. *Surface Synthesis of 2D Branched Polymer Nanostructures*. Angewandte Chemie International Edition, 46, 48, 9227-9230, **2008**.
- [105] Jiang, L., Papageorgiou, A. C., Oh, S. C., Sağlam, O., Reichert, J., Duncan, D. A., ... & Barth, J. V. *Synthesis of Pyrene-Fused Pyrazacenes on Metal Surfaces: Toward One-Dimensional Conjugated Nanostructures*. ACS Nano, 10, 1033–1041, **2016**.
- [106] Chen, C., Joshi, T., Li, H., Chavez, A. D., Pedramrazi, Z., Liu, P. N., ... & Crommie, M. F. *Local electronic structure of a single-layer porphyrin-containing covalent organic framework*. ACS Nano, 12, 1, 385–391, **2018**.
- [107] Treier, M., Richardson, N. V., & Fasel, R. *Fabrication of surface-supported low-dimensional polyimide networks*. J. Am. Chem. Soc., 130, 43, 14054–14055, **2008**.
- [108] Jensen, S., Früchtl, H., & Baddeley, C. J. *Coupling of triamines with diisocyanates on Au (111) leads to the formation of polyurea networks*. J. Am. Chem. Soc., 131, 46, 16706–16713, **2009**.
- [109] Greenwood, J., Früchtl, H. A., & Baddeley, C. J. *Surface-Confined Reaction of Aliphatic Diamines with Aromatic Diisocyanates on Au {111} Leads to Ordered Oligomer Assemblies*. J. Phys. Chem. C, 117, 9, 4515–4520, **2013**.
- [110] Liu, L., Klaasen, H., Timmer, A., Gao, H. Y., Barton, D., Mönig, H., ... & Studer, A. *α -Diazo ketones in on-surface chemistry*. J. Am. Chem. Soc., 140, 18, 6000–6006, **2018**.
- [111] Matena, M., Stöhr, M., Riehm, T., Björk, J., Martens, S., Dyer, M. S., ... & Gade, L. H. *Aggregation and Contingent Metal/Surface Reactivity of 1,3,8,10- Tetraazaperopyrene (TAPP) on Cu (111)*. Chemistry–A European Journal, 16, 7, 2079-2091, **2010**.
- [112] Gao, H. Y., Held, P. A., Knor, M., Mück-Lichtenfeld, C., Neugebauer, J., Studer, A., & Fuchs, H. *Decarboxylative polymerization of 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid at surfaces*. J.

- Am. Chem. Soc., 136, 27, 9658–9663, **2014**.
- [113] Bebensee, F., Bombis, C., Vadapoo, S. R., Cramer, J. R., Besenbacher, F., Gothelf, K. V., & Linderoth, T. R. *On-Surface Azide – Alkyne Cycloaddition on Cu(111): Does It ‘Click’ in Ultrahigh Vacuum?*. Journal of the American Chemical Society, 135, 6, 2136–2139, **2013**.
- [114] Diaz Arado, O., Möinig, H., Wagner, H., Franke, J. H., Langewisch, G., Held, P. A., ... & Fuchs, H. *On-Surface Azide-Alkyne Cycloaddition on Au(111)*. ACS nano, 7, 10, 8509–8515, **2013**.
- [115] Sun, Q., Zhang, C., Li, Z., Kong, H., Tan, Q., Hu, A., & Xu, W. *On-Surface Formation of One-Dimensional Polyphenylene through Bergman Cyclization*. J. Am. Chem. Soc., 135, 110, 8448–8451, **2013**.
- [116] Eisenhut, F., Kühne, T., García, F., Fernández, S., Guitián, E., Pérez, D., ... & Moresco, F. *Dodecacene Generated on Surface: Re-Opening of the Energy Gap*. ACS Nano, 14, 1, 1011–1017, **2020**.
- [117] Sánchez-Sánchez, C., Martínez, J. I., Ruiz del Arbol, N., Ruffieux, P., Fasel, R., López, M. F., de Andres, P. L. & Martín-Gago, J. Á. *On-Surface Hydrogen-Induced Covalent Coupling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons via a Superhydrogenated Intermediate*. J. Am. Chem. Soc., 141, 8, 3550–3557, **2019**.
- [118] Dinca, L. E., Fu, C., MacLeod, J. M., Lipton-Duffin, J., Brusso, J. L., Szakacs, C. E., Ma, D. Perepichka, D.F. & Rosei, F. *Unprecedented Transformation of Tetrathienoanthracene into Pentacene on Ni(111)*. ACS Nano, 7, 2, 1652–1657, **2013**.
- [119] Arado, O. D., Möinig, H., Franke, J. H., Timmer, A., Held, P. A., Studer, A., & Fuchs, H. *On-surface reductive coupling of aldehydes on Au(111)*. ChemComm, 51, 23, 4887–4890, **2015**.
- [120] de Oteyza, D. G., Gorman, P., Chen, Y. C., Wickenburg, S., Riss, A., Mowbray, D. J., ... & Crommie, M. F. *Direct imaging of covalent bond structure in single-molecule chemical reactions*. Science 340, 6139, 1434–1437, **2013**.
- [121] Schuler, B., Fatayer, S., Mohn, F., Moll, N., Pavlíček, N., Meyer, G., ... & Gross, L. *Reversible Bergman cyclization by atomic manipulation*. Nature Chemistry, 8, 3, 220–224, **2016**.
- [122] Lin, Y. P., Ourdjini, O., Giovanelli, L., Clair, S., Faury, T., Ksari, Y., ... & Abel, M. *Self-Assembled Melamine Monolayer on Cu(111)*. The Journal of Physical Chemistry C, 117, 19, 9895–9902, **2013**.
- [123] Urgel, J. I., Hayashi, H., Di Giovannantonio, M., Pignedoli, C. A., Mishra, S., Deniz,

- O., ... & Fasel, R. *On-surface synthesis of heptacene organometallic complexes*. J. Am. Chem. Soc., 139, 34, 11658–11661, **2017**.
- [124] Krüger, J., García, F., Eisenhut, F., Skidin, D., Alonso, J. M., Guitián, E., ... & Peña, D. *Decacene: On-Surface Generation*. Angew. Chemie - Int. Ed., 56, 39, 11945–11948, **2017**.
- [125] Ertl, G., & Küppers, J. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Weinheim: Vch, **1985**.
- [126] Somorjai, G. A., & Park, J. Y. *Surface Science Concepts, instruments, and model systems that enabled the rapid evolution of surface science*. Surf. Sci., 603, 10–12, 1293–1300, **2009**.
- [127] Woodruff, D. P. *Modern techniques of surface science*. Cambridge university press, **2016**.
- [128] Seah, M. P., & Dench, W. A. *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*. Surface and interface analysis, 1, 1, 2–11. **1979**.
- [129] Marquardt, N. *Introduction to the principles of vacuum physics*, **1999**.
- [130] Wiesendanger, R., & Roland, W. *Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications*. Cambridge university press, **1994**.
- [131] Bhushan, B., & Marti, O. *Scanning Probe Microscopy – Principle of Operation, Instrumentation, and Probes*. **2011**.
- [132] Martín-Gago, J. A. *La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas*. Capítulo, 19, 519-540, **2012**.
- [133] Binnig, G., & Rohrer, H. *Scanning Tunneling Microscopy-from Birth to Adolescence*. reviews of modern physics, 59, 3, 615, **1987**.
- [134] NIST. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [135] Dunn, S. A. *Some Physical Properties of p-Aminophenol*. Journal of the American Chemical Society, 76, 23, 6191–6192, **1954**.
- [136] Hammer, B., & Norskov, J. K. *Why gold is the noblest of all the metals*. Nature, 376, 6537 238–240, **1995**.
- [137] VanHove, M. A., Weinberg, W. H., & Chan, C. M. *Low-energy electron diffraction, experiment, theory, and surface structure determination*. Springer Science & Business Media, **1986**.
- [138] De Broglie, L. *Waves and quanta*. Nature, 112, 2815, 540–540, **1923**.
- [139] Hermann, K., & Van Hove, M. A. *LEEDpat programme*. FHI Berlin and City University Hong Kong, **2006**.
- [140] Margaritondo, G. *Introduction to synchrotron radiation*. Oxford University Press, **1988**.
- [141] Willmott, P. *An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications*. John Wiley

- & Sons, **2019**.
- [142] Gutiérrez, A., Martín-Gago, J. Á., & Ferrer, S. *La luz sincrotrón: una herramienta extraordinaria para la ciencia*. Apuntes de Ciencia y Tecnología, 12, 37-46, **2004**.
- [143] Hähner, G. *Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids*. Chem. Soc. Rev., 35, 12, 1244–1255, **2006**.
- [144] Stöhr, J. *NEXAFS spectroscopy*. Springer Science & Business Media, **2013**.
- [145] Nefedov, A., & Wöll, C. *Advanced Applications of NEXAFS Spectroscopy for Functionalized Surfaces. Surface Science Techniques*. Springer, Berlin, Heidelberg, 277-303, **2013**.
- [146] Stöhr, J., & Outka, D. A. *Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge x-ray-absorption fine-structure spectra*. Phys. Rev. B, 36, 15, 7891, **1987**.
- [147] Hüfner, S. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer Science & Business Media, **2013**.
- [148] Einstein, A. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Ann. Phys., 322, 132–148, **1905**.
- [149] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., & Weibel, E. *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. Phys. Rev. Lett., 50, 2, 120, **1983**.
- [150] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., & Weibel, E. *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett., 49, 1, 57–61, **1982**.
- [151] Binnig, G., & Rohrer, H. *Scanning tunneling microscopy*. Surface science, 126, 1-3, 236-244, **1983**.
- [152] Binnig, G., & Rohrer, H. *Scanning tunneling microscopy*. IBM Journal of research and development, 44, 1/2, 279, **2000**.
- [153] Rohrer, H. *Scanning tunneling microscopy: a surface science tool and beyond*. Surf. Sci., 299, 956–964, **1994**.
- [154] Bebensee, F., Svane, K., Bombis, C., Masini, F., Klyatskaya, S., Besenbacher, F., Ruben, M., Hammer, B. & Linderöth, T. *Adsorption and dehydrogenation of tetrahydroxybenzene on Cu(111)*. Chem. Commun., 49, 81, 9308–9310, **2013**.
- [155] Morgenstern, K., Lorente, N., & Rieder, K. H. *Controlled manipulation of single atoms and small molecules using the scanning tunnelling microscope*. physica status solidi (b), 250, 9, 1671-1751, **2013**.
- [156] Tersoff, J., & Hamann, D. R. *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. Lett., 50, 25, 1998–2001, **1983**.
- [157] Ernst, S. *Optimisation of the preparation process for tips used in scanning tunneling microscopy*.

- Physics, Technische Universitat Dresden, **2006**.
- [158] Eigler, D. M., Weiss, P. S., Schweizer, E. K., & Lang, N. D. *Imaging Xe with a Low-Temperature Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review Letters, 66, 9, 1189–1193, **1991**.
- [159] Bartels, L., Meyer, G., & Rieder, K. H. *Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope : A route to chemical contrast* Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope : A route to chemical contrast. Applied Physics Letters, 71, 2, 213-215, **1997**.
- [160] Li, Z., Schouteden, K., Iancu, V., Janssens, E., Lievens, P., Van Haesendonck, C., & Cerdá, J. I. *Chemically modified STM tips for atomic-resolution imaging of ultrathin NaCl films*. Nano Research, 8, 7, 2223-2230, **2015**.
- [161] Temirov, R., Soubatch, S., Neucheva, O., Lassise, A. C., & Tautz, F. S. *A novel method achieving ultra-high geometrical resolution in scanning tunnelling microscopy*. New Journal of Physics, 10, 5, 053012, **2008**.
- [162] Chutora, T., de la Torre, B., Mutombo, P., Hellerstedt, J., Kopeček, J., Jelínek, P., & Švec, M. *Nitrous oxide as an effective AFM tip functionalization : a comparative study*. Beilstein journal of nanotechnology, 10, 1, 315–321, **2019**.
- [163] Hla, S. W. *Scanning tunneling microscopy single atom/ molecule manipulation and its application to nanoscience and technology*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 23, 4, 1351-1360, **2005**.
- [164] Gross, L., Moll, N., Mohn, F., Curioni, A., Meyer, G., Hanke, F., & Persson, M. *High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a p -wave STM Tip*. Physical Review Letters, 107, 8, 086101, **2011**.
- [165] Mándi, G., & Palotás, K. *Chen ' s derivative rule revisited : Role of tip-orbital interference in STM*. Physical Review B, 91, 16, 165406, **2015**.
- [166] Lagoute, J., Kanisawa, K., & Fölsch, S. *Manipulation and adsorption-site mapping of single pentacene molecules on Cu (111)*. Physical Review B, 70, 24, 245415, **2004**.
- [167] Gross, L. *Recent advances in submolecular resolution with scanning probe microscopy*. Nature chemistry, 3, 4, 273-278, **2011**.
- [168] Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. *Atomic Force Microscope*. Physical review letters, 56, 9, 930, **1986**.
- [169] Giessibl, F. J. *Advances in atomic force microscopy*. Reviews of modern physics, 75, 3, 949, **2003**.

- [170] Giessibl, F. J. *Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7×7) Surface by Atomic Force Microscopy*. Science, 267, 5194, 68–71, **1995**.
- [171] Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Meyer, G., Ebel, R., Abdel-Mageed, W. M., & Jaspars, M. *Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy*. Nature chemistry, 2, 10, 821-825, **2010**.
- [172] Morita, S., Sugawara, Y., & Fukano, Y. *Atomic Force Microscope Combined with Scanning Tunneling Microscope [AFM / STM]*. Japanese journal of applied physics, 32, 6S, 2983, **1993**.
- [173] Morita, S., Giessibl, F. J., Meyer, E., & Wiesendanger, R. *Noncontact atomic force microscopy*. Volume 3. Springer, **2015**.
- [174] Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Schuler, B., Criado, A., Guitián, E., Peña, D., Gourdon, A. & Meyer, G. *Bond-order discrimination by atomic force microscopy*. Science 337, 6100, 1326–1329, **2012**.
- [175] Schuler, B., Liu, W., Tkatchenko, A., Moll, N., Meyer, G., Mistry, A., Fox, D. & Gross, L. *Adsorption Geometry Determination of Single Molecules by Atomic Force Microscopy*. Physical Review Letters, 111, 10, 106103, **2014**.
- [176] Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Liljeroth, P., & Meyer, G. *The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy*. Science, 325, 5944, 1110-1114, **2009**.
- [177] Hapala, P., Kichin, G., Wagner, C., Tautz, F. S., Temirov, R., & Jelínek, P. *Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips*. Phys. Rev. B, 90, 8, 1–9, **2014**.
- [178] Jelínek, P. *High resolution SPM imaging of organic molecules with functionalized tips*. Journal of Physics: Condensed Matter, 29, 34, 343002, **2017**.
- [179] Kohn, W., & Sham, L. J. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical review, 140, 4A, A1133, **1965**.
- [180] Gilbert, T. L. *Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials*. Physical Review B, 12, 6, 2111, **1975**.
- [181] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. *QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. J. Phys. Condens. Matter, 21, 39, 395502, **2009**.
- [182] Lewis, J. P., Jelínek, P., Ortega, J., Demkov, A. A., Trabada, D. G., Haycock, B., ... & Drabold, D. A. *Advances and applications in the FIREBALL ab initio tight-binding molecular-dynamics formalism*. Phys. Status Solidi Basic Res, 248, 9, 1989–2007, **2011**.
- [183] Jelínek, P., Wang, H., Lewis, J. P., Sankey, O. F., & Ortega, J. *Multicenter approach to the exchange-correlation interactions in ab initio tight-binding methods*. Physical Review B, 71, 23,

- 235101, **2005**.
- [184] Blanco, J. M., González, C., Jelínek, P., Ortega, J., Flores, F., & Pérez, R. *First-principles simulations of STM images: From tunneling to the contact regime*. Physical Review B, 70, 8, 085405, **2004**.
- [185] Martín-Gago, J. A. *On-surface molecular engineering*. Nat. Chem., 3, 1, 11-12, **2010**.
- [186] Gourdon, A. *On-Surface Synthesis*. Springer International Publishing, **2016**.
- [187] Xing, L., Peng, Z., Li, W., & Wu, K. *On Controllability and Applicability of Surface Molecular Self-Assemblies*. Acc. Chem. Res., 52, 4, 1048–1058, **2019**.
- [188] Barth, J. V. *Molecular Architectonic on Metal Surfaces*. Annu. Rev. Phys. Chem., 58, 1, 375–407, **2007**.
- [189] Mali, K. S., & De Feyter, S. *Principles of molecular assemblies leading to molecular nanostructures*. Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., 371, 2000, **2013**.
- [190] Otero, R., Gallego, J. M., de Parga, A. L. V., Martín, N., & Miranda, R. *Molecular self-assembly at solid surfaces*. Adv. Mater., 23, 44, 5148–5176, **2011**.
- [191] Švec, M., Merino, P., Dappe, Y. J., González, C., Abad, E., Jelínek, P., & Martín-Gago, J. A. *Van der Waals interactions mediating the cohesion of fullerenes on graphene*. Phys. Rev. B, 86, 12, 1–5, **2012**.
- [192] Fritton, M., Otte, K., Björk, J., Biswas, P. K., Heckl, W. M., Schmittel, M., & Lackinger, M. *The influence of ortho -methyl substitution in organometallic self-assembly-a comparative study on Cu(111) vs. Ag(111)*. Chem. Commun., 54, 70, 9745–9748, **2018**.
- [193] Xi, M., Yang, M. X., Jo, S. K., Bent, B. E., & Stevens, P. *Benzene adsorption on Cu(111): Formation of a stable bilayer*. J. Chem. Phys., 101, 10, 9122–9131, **1994**.
- [194] Rockey, T. J., Yang, M., & Dai, H. L. *Adsorption energies, inter-adsorbate interactions, and the two binding sites within monolayer benzene on Ag (111)*. J. Phys. Chem. B, 110, 40, 19973–19978, **2006**.
- [195] Carrasco, J., Liu, W., Michaelides, A., & Tkatchenko, A. *Insight into the description of van der Waals forces for benzene adsorption on transition metal (111) surfaces*. J. Chem. Phys., 140, 8, 084704, **2014**.
- [196] Mantooth, B. A., Sykes, E. C. H., Han, P., Moore, A. M., Donhauser, Z. J., Crespi, V. H., & Weiss, P. S. *Analyzing the motion of benzene on Au {111}: Single molecule statistics from scanning probe images*. The Journal of Physical Chemistry C, 111, 17, 6167-6182, **2007**.
- [197] Weiss, P. S., & Eigler, D. M. *Site dependence of the apparent shape of a molecule in scanning tunneling microscope images: Benzene on Pt {111}*. Physical review letters, 71, 19, 3139, **1993**.
- [198] Wagner, T., Bannani, A., Bobisch, C., Karacuban, H., & Möller, R. *The initial growth of*

- PTCDA on Cu (111) studied by STM*. Journal of Physics: Condensed Matter, 19, 5, 056009, **2007**.
- [199] Nicoara, N., Román, E., Gómez-Rodríguez, J. M., Martín-Gago, J. A., & Méndez, J. *Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCDA / Au (1 1 1) interface*. Organic electronics, 7, 5, 287-294, **2006**.
- [200] Mannsfeld, S., Toerker, M., Schmitz-Hübsch, T., Sellam, F., Fritz, T., & Leo, K. *Combined LEED and STM study of PTCDA growth on reconstructed Au (1 1 1) and Au (1 0 0) single crystals*. Organic Electronics, 2, 3-4, 121-134, **2001**.
- [201] Stradi, D., Borca, B., Barja, S., Garnica, M., Diaz, C., Rodriguez-Garcia, J. M., Alcamí, M. Vázquez de Parga, A.L, Miranda, R. & Martin, F. *Understanding the self-assembly of TCNQ on tunnelling microscopy experiments and density functional theory simulations*. RSC advances, 6, 18, 15071-15079, **2016**.
- [202] Martínez, J. I., Abad, E., Flores, F., & Ortega, J. *Simulating the organic-molecule/ metal interface TCNQ/ Au(111)*. Phys. Status Solidi Basic Res., 248, 9, 2044–2049, **2011**.
- [203] Tseng, T. C., Urban, C., Wang, Y., Otero, R., Tait, S. L., Alcamí, M., ... & Miranda, R. *Charge-transfer-induced structural rearrangements at both sides of organic/ metal interfaces*. Nat. Chem., 2, 5, 374–379, **2010**.
- [204] Maurer, R. J., Ruiz, V. G., Camarillo-Cisneros, J., Liu, W., Ferri, N., Reuter, K., & Tkatchenko, A. *Adsorption structures and energetics of molecules on metal surfaces: Bridging experiment and theory*. Prog. Surf. Sci., 91, 2, 72–100, **2016**.
- [205] Palacio, I., Pinardi, A. L., Martínez, J. I., Preobrajenski, A., Cossaro, A., Jancarik, A., ... & López, M. F. *Spectroscopic characterization of the on-surface induced (cyclo)dehydrogenation of a N-heteroaromatic compound on noble metal surfaces*. Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 33, 22454–22461, **2017**.
- [206] Pinardi, A. L., Otero-Irurueta, G., Palacio, I., Martinez, J. I., Sanchez-Sanchez, C., Tello, M., ... & Martín-Gago, J. A. *Tailored Formation of N - Doped Nanoarchitectures by Diffusion- Dehydrogenation of Heteroaromatics*. ACS Nano, 7, 4, 3676–3684, **2013**.
- [207] Björk, J., Matena, M., Dyer, M. S., Enache, M., Lobo-Checa, J., Gade, L. H., Jung, T. A., Stohr, M. & Persson, M. *STM fingerprint of molecule-atom interactions in a self-assembled metal-organic surface coordination network on Cu(111)*. Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 31, 8815–8821, **2010**.
- [208] Lin, N., Dmitriev, A., Weckesser, J., Barth, J. V., & Kern, K. *Real-Time Single-Molecule Imaging of the Compounds*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 41, 24, 4779–4783, **2002**.
- [209] Olivieri, G., Cossaro, A., Capria, E., Benevoli, L., Coreno, M., De Simone, M., ... &

- Fràleoni-Morgera, A. *Intermolecular Hydrogen Bonding and Molecular Orbital Distortion in 4-Hydroxycyanobenzene Investigated by X-ray Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 119, 1, 121-129, **2015**.
- [210] Solomon, J. L., Madix, R. J., & Stöhr, J. *Orientation and absolute coverage of benzene, aniline, and phenol on Ag(110) determined by NEXAFS and XFS*. Surf. Sci. 255, 1-2, 12-30, **1991**.
- [211] Hawaldar, R., Merino, P., Correia, M. R., Bdikin, I., Grácio, J., Méndez, J., ... & Singh, M. K. *Large-area high-throughput synthesis of monolayer graphene sheet by Hot filament thermal chemical vapor deposition*. Sci. Rep., 2, 1, 1-9, **2012**.
- [212] Ihm, H., & White, J. M. *Stepwise Dissociation of Thermally Activated Phenol on Pt(111)*. J. Phys. Chem. B, 104, 26, 6202-6211, **2002**.
- [213] Bowker, M., & Madix, R. J. XPS, UPS and thermal desorption studies of alcohol adsorption on Cu(110). I. Methanol. Surf. Sci., 95, 1, 190-206, **1980**.
- [214] Benaskar, F., Engels, V., Patil, N. G., Rebrov, E. V., Meuldijk, J., Hessel, V., ... & Schouten, J. C. *A spectroscopic investigation of the adsorption of phenol on Cu{110}*. Vacuum, 33, 10-12, 793-796, **1983**.
- [215] Bürgi, T., Atamny, F., Schlögl, R., & Baiker, A. *Adsorption of Ethyl Pyruvate on Pt(111) Studied by XPS and UPS*. J. Phys. Chem. B, 104, 25, 5953-5960, **2002**.
- [216] Plank, R. V., DiNardo, N. J., & Vohs, J. M. *HREELS study of the interaction of aniline with Cu(110)*. Surf. Sci., 340, 1-2, L971-L977, **1995**.
- [217] Diller, K., Klappenberger, F., Marschall, M., Hermann, K., Nefedov, A., Wöll, C., & Barth, J. V. *Self-metalation of 2H-tetraphenylporphyrin on Cu(111): An x-ray spectroscopy study*. J. Chem. Phys., 136, 1, 014705, **2012**.
- [218] Buchner, F., Flechtner, K., Bai, Y., Zillner, E., Kellner, I., Steinrück, H. P., ... & Gottfried, J. M. *Coordination of iron atoms by tetraphenylporphyrin monolayers and multilayers on Ag(111) and formation of iron-tetraphenylporphyrin*. J. Phys. Chem. C, 112, 39, 15458-15465, **2008**.
- [219] Garcia-Lekue, A., González-Moreno, R., Garcia-Gil, S., Pickup, D. F., Floreano, L., Verdini, A., ... & Rogero, C. *Coordinated H-bonding between porphyrins on metal surfaces*. J. Phys. Chem. C, 116, 29, 15378-15384, **2012**.
- [220] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*; Chastain, J. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, **1992**.
- [221] Liu, A. C., Stöhr, J., Friend, C. M., & Madix, R. J. *A critical interpretation of the near-edge X-ray absorption fine structure of chemisorbed benzene*. Surf. Sci., 235, 2-3, 107-115, **1990**.
- [222] Otero, R., de Parga, A. V., & Gallego, J. M. *Electronic, structural and chemical effects of*

- charge-transfer at organic/inorganic interfaces*. Surf. Sci. Rep., 72, 3, 105–145, **2017**.
- [223] Meier, T., Pawlak, R., Kawai, S., Geng, Y., Liu, X., Decurtins, S., ... & Meyer, E. *Donor-Acceptor Properties of a Single-Molecule Altered by On-Surface Complex Formation*. ACS Nano, 11, 8, 8413–8420, **2017**.
- [224] Zamborlini, G., Lüftner, D., Feng, Z., Kollmann, B., Puschnig, P., Dri, C., ... & Schneider, C. M. *Multi-orbital charge transfer at highly oriented organic/metal interfaces*. Nat. Commun., 8, 1, 1–8, **2017**.
- [225] Hollerer, M., Lüftner, D., Hurdax, P., Ules, T., Soubatch, S., Tautz, F. S., ... & Ramsey, M. G. *Charge Transfer and Orbital Level Alignment at Inorganic/Organic Interfaces: The Role of Dielectric Interlayers*. ACS Nano, 11, 6, 6252–6260, **2017**.
- [226] Goiri, E., Borghetti, P., El-Sayed, A., Ortega, J. E., & de Oteyza, D. G. *Multi-Component Organic Layers on Metal Substrates*. Adv. Mater., 28, 7, 1340–1368, **2016**.
- [227] Bedwani, S., Wegner, D., Crommie, M. F., & Rochefort, A. *Strongly Reshaped Organic-Metal Interfaces: Tetracyanoethylene on Cu(100)*. Phys. Rev. Lett, 101, 216105, **2008**.
- [228] Romaner, L., Heimel, G., Brédas, J. L., Gerlach, A., Schreiber, F., Johnson, R. L., ... & Zojer, E. *Impact of Bidirectional Charge Transfer and Molecular Distortions on the Electronic Structure of a Metal-Organic Interface*. Phys. Rev. Lett., 99, 25, 256801, **2007**.
- [229] Carbone, M. E., Ciriello, R., Guerrieri, A., & Salvi, A. M. *XPS investigation on the chemical structure of a very thin, insulating, film synthesized on platinum by electropolymerization of o-aminophenol (oAP) in aqueous solution at neutral pH*. Surf. Interface Anal., 46, 10-11, 1081–1085, **2014**.
- [230] Maccariello, D., Garnica, M., Nino, M. A., Navio, C., Perna, P., Barja, S., ... & Miranda, R. *Spatially Resolved, Site-Dependent Charge Transfer and Induced Magnetic Moment in TCNQ Adsorbed on Graphene*. Chemistry of Materials, 26, 9, 2883-2890, **2014**.
- [231] Stetsovych, O., Švec, M., Vacek, J., Chocholoušová, J. V., Jančařík, A., Rybáček, J., ... & Starý, I. *From helical to planar chirality by on-surface chemistry*. Nat. Chem., 9, 3, 213–218, **2017**.
- [232] Toffoli, D., Stredansky, M., Feng, Z., Balducci, G., Furlan, S., Stener, M., ... & Cossaro, A. *Electronic properties of the boroxine-gold interface: Evidence of ultra-fast charge delocalization*. Chem. Sci., 8, 5, 3789–3798, **2017**.
- [233] Safari, J., & Gandomi-Ravandi, S. *Structure, synthesis and application of azines: A historical perspective*. RSC Adv., 4, 86, 46224–46249, **2014**.
- [234] Tomerini, D., Gatti, C., & Frayret, C. *Engineering of unsubstituted quinoid-like frameworks enabling 2 v vs. Li⁺/Li redox voltage tunability and related derivatives*. Phys. Chem. Chem.

- Phys., 17, 14, 8604–8608, **2015**.
- [235] Hunter, L., & Barnes, R. S. *CCLXVII.—Halogen derivatives of o-and p-azophenol*. Journal of the Chemical Society, 2051–2058, **1928**.
- [236] Lauer, W. M., & Miller, S. E. *The Structure of Hydroxyazo Compounds*. J. Am. Chem. Soc., 57, 3, 520–525, **1935**.
- [237] Willstätter, R., & Benz, *Zur kenntniss der Azophenole*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 39, 3, 3492–3503, **1906**.
- [238] Willstätter, R., & Benz, M. *Zur Kenntnis der Azophenole. II*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 40, 2, 1578–1584. **1907**.
- [239] Barek, J., Berka, A., & Borek, V. *The oxidation of organic substances with compounds of trivalent manganese: XXVII. The oxidation of 4, 4'-dihydroxyazobenzene with the diphosphate complex of trivalent manganese*. Microchemical journal, 32, 1, 76–78, **1985**.
- [240] Crecca, C. R., & Roitberg, A. E. *Theoretical study of the isomerization mechanism of azobenzene and disubstituted azobenzene derivatives*. J. Phys. Chem. A, 110, 26, 8188–8203, **2006**.
- [241] Alemani, M., Selvanathan, S., Ample, F., Peters, M. V., Rieder, K. H., Moresco, F., ... & Grill, L. *Adsorption and Switching Properties of Azobenzene Derivatives on Different Noble Metal Surfaces: Au (111), Cu (111), and Au (100)*. The Journal of Physical Chemistry C. 112, 28, 10509–10514, **2008**.
- [242] Davies, P. R., Edwards, D., & Richards, D. *STM and XPS studies of the oxidation of aniline at Cu(110) surfaces*. J. Phys. Chem. B, 108, 48, 18630–18639, **2004**.
- [243] Piantek, M., Miguel, J., Kruger, A., Navío, C., Bernien, M., Ball, D. K., ... & Kuch, W. *Temperature, surface, and coverage-induced conformational changes of azobenzene derivatives on Cu(001)*. J. Phys. Chem. C, 113, 47, 20307–20315, **2009**.
- [244] El-Sayed, A., Borghetti, P., Goiri, E., Rogero, C., Floreano, L., Lovat, G., ... & Ortega, J. E. *Understanding energy-level alignment in donor-acceptor/ metal interfaces from core-level shifts*. ACS Nano, 7, 8, 6914–6920, **2013**.
- [245] Francis, J. T., & Hitchcock, A. P. *Inner-shell spectroscopy of p-benzoquinone, hydroquinone, and phenol: Distinguishing quinoid and benzenoid structures*. J. Phys. Chem., 96, 16, 6598–6610, **1992**.
- [246] Graf, N., Yegen, E., Gross, T., Lippitz, A., Weigel, W., Krakert, S., Terfort, A. & Unger, W. E. *XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces*. Surf. Sci., 603, 18, 2849–2860, **2009**.
- [247] Latham, K. G., Simone, M. I., Dose, W. M., Allen, J. A., & Donne, S. W. *Synchrotron based NEXAFS study on nitrogen doped hydrothermal carbon: Insights into surface functionalities*

- and formation mechanisms*. Carbon, 14, 566–578, **2017**.
- [248] Blanco, J. M., Flores, F., & Pérez, R. *STM-theory: Image potential, chemistry and surface relaxation*. Prog. Surf. Sci., 81, 10–12, 403–443, **2006**.
- [249] Hapala, P., Temirov, R., Tautz, F. S., & Jelínek, P. *Origin of high-resolution IETS-STM images of organic molecules with functionalized tips*. Phys. Rev. Lett., 113, 22, 1–5, **2014**.
- [250] Pauling, L. *Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals*. J. Am. Chem. Soc., 69, 3, 542–553, **1947**.
- [251] Stevenson, D. P. *The strenghts of chemical bonds*. Journal of the American Chemical Society, 77, 8, 2350–2350. **1955**.
- [252] Vasseur, G., Fagot-Revurat, Y., Sicot, M., Kierren, B., Moreau, L., Malterre, D., ... & Perepichka, D. F. *Quasi one-dimensional band dispersion and surface metallization in long-range ordered polymeric wires*. Nat. Commun., 7, 1–9, **2016**.
- [253] Lafferentz, L., Ample, F., Yu, H., Hecht, S., Joachim, C., & Grill, L. *Conductance of a Single Conjugated*. Science 323, 5918, 1193–1198, **2009**.
- [254] Basagni, A., Sedona, F., Pignedoli, C. A., Cattelan, M., Nicolas, L., Casarin, M., & Sambi, M. *Molecules-oligomers-nanowires-graphene nanoribbons: A bottom-up stepwise on-surface covalent synthesis preserving long-range order*. J. Am. Chem. Soc., 137, 5, 1802–1808, **2015**.
- [255] Wang, S., Sun, Q., Gröning, O., Widmer, R., Pignedoli, C. A., Cai, L., ... & Xu, W. *On-surface synthesis and characterization of individual polyacetylene chains*. Nat. Chem., 11, 10, 924–930, **2019**.
- [256] Shu, C. H., Liu, M. X., Zha, Z. Q., Pan, J. L., Zhang, S. Z., Xie, Y. L., ... & Liu, P. N. *On-surface synthesis of poly(p-phenylene ethynylene) molecular wires via in situ formation of carbon-carbon triple bond*. Nat. Commun., 9, 1, 1–7, **2018**.
- [257] Sun, Q., Hou, I. C. Y., Eimre, K., Pignedoli, C. A., Ruffieux, P., Narita, A., & Fasel, R. *On-surface synthesis of polyazulene with 2,6-connectivity*. Chem. Commun., 55, 89, 13466–13469, **2019**.
- [258] Kazemi, F., Naghib, S. M., & Mohammadpour, Z. *Multifunctional micro-/nanoscaled structures based on polyaniline: an overview of modern emerging devices*. Mater. Today Chem., 16, 100249, **2020**.
- [259] Sen, T., Mishra, S., & Shimpi, N. G. *Synthesis and Sensing Applications of Polyaniline Nanocomposites: A Review*. RSC Adv., 6, 48, 42196–42222, **2016**.
- [260] Mozafari, M., & Chauhan, N. P. S. *Fundamentals and emerging applications of polyaniline*. Elsevier, **2019**.
- [261] Yoshizawa, K., Ito, A., Tanaka, K., & Yamabe, T. *Magnetic Property of Soluble Poly(m-*

- Aniline*). Solid State Commun., 87, 10, 935–937, **1993**.
- [262] Baumgarten, M., Müllen, K., Tyutyulkov, N., & Madjarova, G. *On the nature of the spin exchange interaction in poly (m-aniline)*. Chem. Phys., 169, 1, 81–84, **1993**.
- [263] Bujak, P., Kulszewicz-Bajer, I., Zagorska, M., Maurel, V., Wielgus, I., & Pron, A. *Polymers for electronics and spintronics*. Chem. Soc. Rev., 42, 23, 8895–8999, **2013**.
- [264] Otaki, M., Hirokawa, S., & Goto, H. *Synthesis of Carbon Showing Weak Antiferromagnetic Behavior at a Low Temperature*. Condens. Matter, 4, 1, 33, **2019**.
- [265] Taj, S., Ahmed, M. F., & Sankarapapavinasam, S. *Poly(Para-Aminophenol): A New Soluble, Electroactive Conducting Polymer*. J. Electroanal. Chem., 338, 1, 347–352, **1992**.
- [266] Tucceri, R., Arnal, P., & Scian, A. *Electrosynthesis and Spectroscopic Characterization of Poly(o -Aminophenol) Film Electrodes*. ISRN Polym. Sci., 2012, 1–26, **2012**.
- [267] Salavagione, H. J., Arias, J., Garcés, P., Morallón, E., Barbero, C., & Vázquez, J. L. *Spectroelectrochemical study of the oxidation of aminophenols on platinum electrode in acid medium*. J. Electroanal. Chem., 565, 2, 375–383, **2004**.
- [268] Carbone, M. E., Ciriello, R., Granafèi, S., Guerrieri, A., & Salvi, A. M. *Electrosynthesis of conducting poly(o-aminophenol) films on Pt substrates: A combined electrochemical and XPS investigation*. Electrochim. Acta, 144, 174–185, **2014**.
- [269] Dobrzyńska, E., Jouni, M., Gawryś, P., Gambarelli, S., Mouesca, J. M., Djurado, D., ... & Kulszewicz-Bajer, I. *Tuning of ferromagnetic spin interactions in polymeric aromatic amines via modification of their π -conjugated system*. J. Phys. Chem. B, 116, 51, 14968–14978, **2012**.
- [270] Maurel, V., Jouni, M., Baran, P., Onofrio, N., Gambarelli, S., Mouesca, J. M., ... & Kulszewicz-Bajer, I. *Magnetic properties of a doped linear polyarylamine bearing a high concentration of coupled spins ($S = 1$)*. Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 4, 1399–1407, **2012**.
- [271] Avendano, C., Balci, M., Böker, N., Couladouros, E. A., & Echavarren, A. M. *Science of Synthesis: Quinones and Heteroatom Analogues*. Georg Thieme Verlag, **2014**.
- [272] Ding, P. G., Zhou, F., Wang, X., Zhao, Q. H., Yu, J. S., & Zhou, J. *H-bond donor-directed switching of diastereoselectivity in the Michael addition of α -azido ketones to nitroolefins*. Chem. Sci., 11, 15, 3852–3861, **2020**.
- [273] Rao, M. R., Fang, Y., De Feyter, S., & Perepichka, D. F. *Conjugated Covalent Organic Frameworks via Michael Addition-Elimination*. J. Am. Chem. Soc., 139, 6, 2421–2427, **2017**.
- [274] Kuttyrev, A. A., & Moskva, V. V. *Nucleophilic Reactions of Quinones*. Russ. Chem. Rev., 60, 1, 72, **1991**.
- [275] Baraldi, A., Comelli, Lizzit, S., Cocco, D., Paolucci, G., & Rosei, RR. *Temperature*

- Programmed X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A New Technique for the Study of Surface Kinetics.* Surf. Sci., 367, 3, L67–L72, **1996**.
- [276] Bebensee, F., Svane, K., Bombis, C., Masini, F., Klyatskaya, S., Besenbacher, F., ... & Linderoth, T. R. *A Surface Coordination Network Based on Copper Adatom Trimers.* Angew. Chemie - Int. Ed., 53, 47, 12955–12959, **2014**.
- [277] Schmitz, C. H., Schmid, M., Gärtner, S., Steinrück, H. P., Gottfried, J. M., & Sokolowski, M. *Surface polymerization of poly(p -phenylene-terephthalamide) on Ag(111) investigated by X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy.* J. Phys. Chem. C, 115, 37, 18186–18194, **2011**.
- [278] Lee, Y., Chang, C., Yau, S., Fan, L., Yang, Y., Yang, L. O., & Itaya, K. *Conformations of Polyaniline Molecules Adsorbed on Au (111) Probed by in Situ STM and ex Situ XPS and NEXAFS.* 111, 6468–6474, **2009**.
- [279] Tao, J., Yang, M., Gao, H., Yu, J., & Wang, G. *Synthesis and assembly of oligoaniline for hierarchical structures within stable and mild acid system.* Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 451, 1, 117–124, **2014**.
- [280] Hennig, C., Hallmeier, K. H., & Szargan, R. *RETRLS XANES investigation of chemical states of nitrogen in polyaniline.* Synthetic Metals, 92, 2, 161–166, **1998**.
- [281] Lin, N., Stepanow, S., Ruben, M., & Barth, J. V. *Surface-Confined Supramolecular Coordination Surface-Confined Supramolecular Coordination Chemistry.* En Templates in Chemistry III. Springer, Berlin, Heidelberg, 1-44., **2008**.
- [282] Stepanow, S., Lin, N., & Barth, J. V. *Modular assembly of low-dimensional coordination architectures on metal surfaces.* J. Phys. Condens. Matter, 20, 18, **2008**.
- [283] Barth, J. V. *Fresh perspectives for surface coordination chemistry.* Surf. Sci., 603, 10–12, 1533–1541, **2009**.
- [284] Dong, L., Gao, Z. A., & Lin, N. *Self-assembly of metal–organic coordination structures on surfaces.* Prog. Surf. Sci., 91, 3, 101–135, **2016**.
- [285] Geng, Y. F., Li, P., Li, J. Z., Zhang, X. M., Zeng, Q. D., & Wang, C. *STM probing the supramolecular coordination chemistry on solid surface: Structure, dynamic, and reactivity.* Coord. Chem. Rev., 337, 11, 145–177, **2017**.
- [286] Werner, A. *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.* Z Anorg Chem, 3, 1, 267–330, **1893**.
- [287] Frederick, B. G., Leibsle, F. M., Haq, S., & Richardson, N. V. *Evolution of lateral order and molecular reorientation in the benzoate/cu(110) system.* Surf. Rev. Lett., 3, 4, 1523–1546, **1996**.

- [288] Lin, N., Dmitriev, A., Weckesser, J., Barth, J. V., & Kern, K. *Real-time single-molecule imaging of the formation and dynamics of coordination compounds*. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 41, 24, 4779–4783, **2002**.
- [289] Citar
Maksymovych, P., Sorescu, D. C., & Yates Jr, J. T. *Gold-adatom-mediated bonding in self-assembled short-chain alkanethiolate species on the Au(111) surface*. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 14, 1–4, **2006**.
- [290] Pawin, G., Wong, K. L., Kim, D., Sun, D., Bartels, L., Hong, S., ... & Marsella, M. *A surface coordination network based on substrate-derived metal adatoms with local charge excess*. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 47, 44, 8442–8445, **2008**.
- [291] Guisinger, N. P., Mannix, A. J., Rankin, R. B., Kiraly, B., Phillips, J. A., Darling, S. B., ... & Iski, E. V. *Amino Acid Immobilization of Copper Surface Diffusion on Cu(111)*. *Adv. Mater. Interfaces*, 6, 7, 1–8, **2019**.
- [292] Langner, A., Tait, S. L., Lin, N., Chandrasekar, R., Meded, V., Fink, K., ... & Kern, K. *Selective Coordination Bonding in Metallo-Supramolecular Systems on Surfaces*. *Angewandte Chemie*, 124, 18, 4403–4407, **2012**.
- [293] Bogani, L., & Wernsdorfer, W. *Molecular spintronics using single-molecule magnets*. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. 194–201, **2010**.
- [294] Gambardella, P., Stepanow, S., Dmitriev, A., Honolka, J., De Groot, F. M., Lingenfelder, M., ... & Clair, S. *Supramolecular control of the magnetic anisotropy in two-dimensional high-spin Fe arrays at a metal interface*. *Nat. Mater.*, 8, 3, 189–193, **2009**.
- [295] Zhao, A., Li, Q., Chen, L., Xiang, H., Wang, W., Pan, S., ... & Zhu, Q. *Controlling the Kondo Effect of an Adsorbed Magnetic Ion Through Its Chemical Bonding*. *Science*, 309, 5740, 1542–1545, **2005**.
- [296] Nguyen, T. D., Dinh, C. T., & Do, T. O. *Tailoring the assembly, interfaces, and porosity of nanostructures toward enhanced catalytic activity*. *Chem. Commun.*, 51, 4, 624–635, **2015**.
- [297] Avenier, P., Taoufik, M., Lesage, A., Solans-Monfort, X., Baudouin, A. D., De Mallmann, A., ... & Quadrelli, E. A. *Dinitrogen Dissociation on an Isolated Surface Tantalum Atom*. *Science*, 317, 5841, 1056–1061, **2007**.
- [298] Seufert, K., Auwärter, W., & Barth, J. V. *Discriminative Response of Surface-Confined Metalloporphyrin Molecules to Carbon and Nitrogen Monoxide*. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 51, 18141–18146, **2010**.
- [299] Lobo-Checa, J., Matena, M., Müller, K., Dil, J. H., Meier, F., Gade, L. H., ... & Stöhr, M. *Band Formation from Coupled Quantum Dots Formed by a Nanoporous Network on a Copper*

- Surface. Science*, 325, 5938, 300–303, **2009**.
- [300] Gutzler, R., Cardenas, L., & Rosei, F. *Kinetics and thermodynamics in surface-confined molecular self-assembly*. *Chemical Science*, 2, 12 2290–2300, **2011**.
- [301] Faraggi, M. N., Rogero, C., Arnau, A., Trelka, M., Écija, D., Isvoranu, C., ... & Otero, R. *Role of Deprotonation and Cu Adatom Migration in Determining the Reaction Pathways of Oxalic Acid Adsorption on Cu (111)*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 43, 21177–21182, **2011**.
- [302] Li, Q., Yang, B., Björk, J., Zhong, Q., Ju, H., Zhang, J., ... & Schirmeisen, A. *Hierarchical Dehydrogenation Reactions on a Copper Surface*. *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 19, 6076–6082, **2018**.
- [303] Lawton, T. J., Carrasco, J., Baber, A. E., Michaelides, A., & Sykes, E. C. H. *Hydrogen-bonded assembly of methanol on Cu(111)*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 33, 11846–11852, **2012**.
- [304] De Marchi, F., Galeotti, G., Simenas, M., Tornau, E. E., Pezzella, A., MacLeod, J., ... & Rosei, F. *Room-temperature surface-assisted reactivity of a melanin precursor: silver metal–organic coordination versus covalent dimerization on gold*. *Nanoscale*, 10, 35, 16721–16729, **2018**.
- [305] Lischka, M., Dong, R., Wang, M., Martsinovich, N., Fritton, M., Grossmann, L., ... & Lackinger, M. *Competitive Metal Coordination of Hexaaminotriphenylene on Cu(111) by Intrinsic Copper Versus Extrinsic Nickel Adatoms*. *Chem. - A Eur. J.*, 25, 8, 1975–1983, **2019**.
- [306] Kunkel, D. A., Hooper, J., Simpson, S., Miller, D. P., Routaboul, L., Braunstein, P., ... & Zurek, E. *Self-assembly of strongly dipolar molecules on metal surfaces Self-assembly of strongly dipolar molecules on metal surfaces*. *The Journal of Chemical Physics*, 142, 10, 101921. **2015**.
- [307] Vaughan, O. P., Alavi, A., Williams, F. J., & Lambert, R. M. *Dipole Amplification : A Principle for the Self-Assembly of Asymmetric Monomers on Metal Surfaces*. *Angewandte Chemie*, 120, 13, 2456–2460, **2008**.
- [308] Shi, Z., & Lin, N. *Porphyrin-Based Two-Dimensional Coordination Kagome Lattice Self-Assembled on a Au (111) Surface*. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 15, 5376–5377, **2009**.

IX. Lista de publicaciones, estancias y congresos

Lista de Publicaciones

1. *Highly selective covalent organic functionalization of epitaxial graphene.* R. A. Bueno, J. I. Martínez, R. F. Luccas, **N. Ruiz del Árbol**, C. Munuera, I. Palacio, F. J. Palomares, K. Lauwaet, S. Thakur, J. M. Baranowski, W. Strupinski, M. F. López, F. Mompean, M. García-Hernández, J. A. Martín-Gago, *Nat. Commun.* **2017**, 8(8), 15306.
2. *High-quality PVD graphene growth by fullerene decomposition on Cu foils.* J. Azpeitia, G. Otero-Irurueta, I. Palacio, J. I. Martínez, **N. Ruiz del Arbol**, G. Santoro, A. Gutierrez, L. Aballe, M. Foerster, M. Kalbac, V. Vales, F. J. Mompean, M. García-Hernandez, J. A. Martín-Gago, C. Munuera, M. F. Lopez, *Carbon* **2017**, 119, 535-543.
3. *On-Surface Bottom-Up synthesis of azine derivatives displaying Strong acceptor behavior.* **N. Ruiz del Árbol**, I. Palacio, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. L. de Andrés, O. Stetsovych, M. Moro-Lagares, P. Mutombo, M. Svec, P. Jelínek, A. Cossaro, L. Floreano, G. J. Ellis, M. F. López, J. A. Martín-Gago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 130(28), 8718-8722.
4. *Spatial variation of the active phases during the catalytic oxidation of CO on a curved Pd(111) surface.* F. Schiller, M. Ilyn, V. Pérez-Dieste, C. Escudero, C. Huck-Iriart, **N. Ruiz del Árbol**, B. Hagman, S. Blomberg, J. Gustafson, E. Lundgren, J. E. Ortega, *J. Amer. Chem. Soc.* **2018**, 140(47), 16245-16252.
5. *On-Surface Hydrogen-Induced Covalent Coupling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons via a Superhydrogenated Intermediate.* C. Sánchez-Sánchez, J. I. Martínez, **N. Ruiz del Árbol**, P. Ruffieux, R. Fasel, M. F. López, P. L. de Andrés, J. A. Martín-Gago, *J. Amer. Chem. Soc.* **2019**, 141(8) 3550-3557.

6. *On-Surface Driven Formal Michael Addition Produces m-Polyaniline Oligomers on Pt(111).* **N. Ruiz del Árbol**, C. Sánchez-Sánchez, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. L. de Andrés, A. C. Gómez-Herrero, P. Merino, M. Piantek, D. Serrate, P. Lacovig, S. Lizzit, J. Alemán, G. J. Ellis, M. F. López, J. A. Martín-Gago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**; DOI: 10.1002/anie.202009863.

7. *The role of the metal surface on the room temperature activation of the alcohol and amino groups of p-aminophenol.* **N. Ruiz del Árbol**, I. Palacio, C. Sánchez-Sánchez, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, L. Rodríguez, D. Serrate, A. Cossaro, P. Lacovig, S. Lizzit, A. Verdini, L. Floreano, J. A. Martín-Gago, M. F. López, *J. Phys. Chem. C* **2020**; in press.

Estancias científicas

Estancias en laboratorios internacionales:

- *Nanosurf lab.* Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, en Praga (República Checa). Liderado por prof. Dr. Pavel Jelinek: <https://nanosurf.fzu.cz/>
1-20 de Febrero 2016: Estudios de STM/nc-AFM del p-AP sobre Cu (110).
- *Nanotech@surfaces Laboratory*, EMPA, Zurich (Suiza). Liderado por prof. Dr. Roman Fasel: <https://www.empa.ch/web/s205/overview>
1-11 Agosto 2016: Estudios de LT-STM de la reactividad de PAHs a partir de H atómico.
5-19 Febrero 2018: Estudios de STM/nc-AFM para la formación de nuevos GNRs.
- *Single-Molecule Chemistry group*. Universidad de Graz (Austria) Liderado por prof. Dr. Leonhard Grill: <http://www.nanograz.com/wordpress/>
Abril-Julio 2017
- Laboratorio de Microscopías Avanzadas, LMA. Infraestructura Científico-Técnica Singular (ICTS), Zaragoza (España). Responsable Dr. David Serrate.
Febrero 2018: Estudios de LT-STM/STS del p-AP sobre Pt (111).
16-30 Octubre 2017: Estudios de LT-STM/nc-AFM del p-AP sobre Pt (111).

Estancias en instalaciones de radiación sincrotrón

- *Molecular Orbital Densities from Angular Resolved Photoemission of bio-molecules on surfaces: Cytidine on Copper.* CASSIOPEE beamline: Soleil synchrotron, Gif sur Yvette. (France). XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy). Octubre 6-13 (2014). Proposal CALIPSO 20130879.
- *On-surface synthesis of 2D polymers based of 4-aminophenol on Cu (110).*

ALOISA beamline: Elettra synchrotron, Trieste. (Italy). XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure).
March 2-8 (2015).

- *Molecular Orbital Densities from Angular Resolved Photoemission of organic ligands on surfaces: Aminophenol on Copper.* APE beamline: Elettra synchrotron, Trieste. (Italy)
XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy). May 12-25 (2015).
- *On-surface synthesis of 2D polymers based of 4-aminophenol on Pt (111)*
SUPERESCA beamline: Elettra synchrotron, Trieste. (Italy). Fast XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure). Mayo 23-29 (2016).
- *Unveiling the Quasi 1-D structure of a single molecule polymer from Angular Resolved Photoemission on surfaces:* BADELPH beamline: Elettra synchrotron, Trieste. (Italy).
ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy). March 6-13 (2016).
- *On-surface synthesis of para-aminophenol-based 2D networks.* ALOISA beamline: Elettra synchrotron, Trieste. (Italy). XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure). 23-29 julio 2018

Band gap opening in a single-layer crystalline phase of antimony: Towards Antimonene. CIRCE Sincrotrón ALBA, Barcelona (España). LEEM-PEEM (PhotoEmission Electron Microscopy)
Falat el de kike Ortega

- *Formation of complex molecular nanostructures by on-surface synthesis.* **N. Ruiz del Arbol**, I. Palacio, G. Otero-Irurueta, J.I. Martínez, P. de Andrés, O. Stetsovych, M. Moro, P. Mutombo, M. Svec, P. Jelinek, L. Floreano, H.J. Salavagione, G.J. Ellis, M. F. López, J.A. Martín-Gago. **NANOSELECT NOE Annual Meeting**, July 10-13 (2017), Sant Feliu de Guíxols, (Spain). Oral
- *On surface azo-coupling reaction of p-aminophenol on Cu (110).* **N. Ruiz del Arbol**, I. Palacio, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. de Andrés, O. Stetsovych, M. Moro, P. Mutombo, M. Svec, P. Jelinek, L. Floreano, H. J. Salavagione, G. J. Ellis, M. F. López, J.A. Martín-Gago. **Fuerzas y Túnel Conference**, September 5-7 (2016), Girona (Spain). Poster
- *On surface chemistry: 2D nanostructures based on p-AP on Cu (110).* **N. Ruiz del Arbol**, I. Palacio, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. de Andrés, O. Stetsovych, M. Moro, P. Mutombo, M. Svec, P. Jelinek, L. Floreano, H. J. Salavagione, G. J. Ellis, M. F. López, J.A. Martín-Gago. **On-Surface Synthesis, International Workshop**, June 27-30 (2016), San Sebastián (Spain). Poster
- *On surface chemistry towards formation of azo compounds on metals.* **N. Ruiz del Arbol**, I. Palacio, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. de Andrés, O. Stetsovych, M. Moro, P. Mutombo, M. Svec, P. Jelinek, L. Floreano, H. J. Salavagione, G. J. Ellis, M. F. López, J.A. Martín-Gago. **NANOSELECT NOE Annual Meeting**, June 8-10 (2016), Sant Feliu de Guíxols, (Spain). Poster
- *On surface synthesis of new 2D nanostructures based on 4-aminophenol on Cu (110).* **N. Ruiz del Arbol**, I. Palacio, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, H. J. Salavagione, G. J. Ellis, L. Floreano, M. F. López, J. A. Martín-Gago. **GEFES Conference**, January 13-15 (2016), Cuenca (Spain). Poster
- *On-surface coupling of p-aminophenol: synthesis of azine derivatives with strong acceptor behaviour.* **N. Ruiz del Arbol**, I. Palacio, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. de

- Andrés, O. Stetsovych, M. Moro, P. Mutombo, M. Svec³, P. Jelinek, L. Floreano, G. J. Ellis, M. F. López, J. A. Martín-Gago. Oral
On-surface synthesis and characterization of polyaniline oligomers. **N. Ruiz del Árbol**, C. Sánchez-Sánchez, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. L. de Andrés, P. Merino, M. Piantek, D. Serrate, M. F. López, J. A. Martín-Gago. Poster.
On-Surface Synthesis, International Workshop, Septiembre 23-28 (2018), Sant Feliu de Guíxols, (Spain).
- *On-surface coupling of p-aminophenol: synthesis of azine derivatives with strong acceptor behaviour.* **N. Ruiz del Arbol**, I. Palacio, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. de Andrés, O. Stetsovych, M. Moro, P. Mutombo, M. Svec³, P. Jelinek, L. Floreano, G. J. Ellis, M. F. López, J. A. Martín-Gago. Oral
On-surface synthesis and characterization of polyaniline oligomers. **N. Ruiz del Árbol**, C. Sánchez-Sánchez, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. L. de Andrés, P. Merino, M. Piantek, D. Serrate, M. F. López, J. A. Martín-Gago. Poster. (2º premio)
Fuerzas y túnel, Junio 27-29 (2018), Jaca, (Spain).
- *On-surface synthesis: a new route towards azines.* **N. Ruiz del Arbol**, I. Palacio, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. de Andrés, O. Stetsovych, M. Moro³, P. Mutombo, M. Svec, P. Jelinek, L. Floreano, H. J. Salavagione, G. J. Ellis, M. F. López, J. A. Martín-Gago. **Iberian Vacuum Conference, RIVA**. 4-6 Octubre 2017, Bilbao (España). Oral
- *On surface coupling of p-aminophenol: the role of the surface.* N. Ruiz del Árbol. Young scientist meetings at ICMM. 21 Marzo 2017. Oral
- Following on-surface synthesis pathways using p-aminophenol. **N. Ruiz del Arbol**, I. Palacio, C. Sánchez-Sánchez, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. de Andrés, S. Lizzit, Floreano, G. J. Ellis, M. F. López and J. A. Martín-Gago. IX **AUSE** conference and 4th ALBA user's meeting 2019 (Barcelona, 8 a 10 de octubre de 2019). Oral.
- *On-Surface synthesis: beyond Ulmann-coupling.* **N. Ruiz del Arbol**, I. Palacio, C. Sánchez-Sánchez, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, P. de Andrés, O. Stetsovych,

- M. Moro, P. Mutombo, M. Svec, P. Jelinek, M. Piantek, D. Serrate, P. Jacobson, L. Grill, L. Floreano, G. J. Ellis, M. F. López, J.A. Martín-Gago. XXXVII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física. 15-19 Julio 2019. Zaragoza (España). Oral
- *Formation of complex molecular nanostructures by on-surface coupling of p-aminophenol.* **N. Ruiz del Arbol**, I. Palacio, C. Sánchez-Sánchez, G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, L.M.Rodríguez, P. de Andrés, O. Stetsovych, P. Mutombo, M. Svec, P. Jelinek, M. Piantek, D. Serrate, P. Jacobson, L. Grill, L. Floreano, G. J. Ellis, M. F. López, J.A. Martín-Gago. **IBERTRIVA** 2019: X. Iberian Conference on Tribology-IBERTRIB. XI Iberian Vacuum Conference RIVA.(Sevilla, 26 a 28 de junio de 2019). Poster